# Reaktivität von metallorganischen Lewissäuren der VII. Nebengruppe und Darstellung von Komplexen mit Brückenliganden

Klaus Raab

Diss
München
1984

# Reaktivität von metallorganischen Lewissäuren der VII. Nebengruppe und Darstellung von Komplexen mit Brückenliganden

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Klaus Raab

aus

Wettstetten

1984

1. Berichterstatter : Prof. Dr. Wolfgang Beck

2. Berichterstatter : Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung : 13. Juli 1984

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1981 bis März 1984 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für viele anregende Diskussionen und Ratschläge, seine Unterstützung sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

## Inhaltsverzeichnis


| | | Seite |
|---|---|---|
| Vorwort | | |
| Allgemeiner Teil | | 3 |
| 1. | Darstellung von $(OC)_5ReFBF_3$ (1) und $(OC)_5MnFBF_3$ (2) | 3 |
| 1.1. | Literaturübersicht | 5 |
| 1.2. | Spektroskopische und chemische Eigenschaften von $(OC)_5MFBF_3$ (M = Mn,Re) | 6 |
| 2. | Bildung von $[(OC)_5Re\text{-}F\text{-}Re(CO)_5]^+PF_6^-$ (3) | 11 |
| 2.1. | Literaturübersicht | 11 |
| 2.2. | Darstellung von 3 | 12 |
| 2.3. | Spektroskopische und chemische Eigenschaften von 3 | 13 |
| 3. | Umsetzung von $cp_2ReH$ mit $Ph_3C^+BF_4^-$ | 15 |
| 4. | Reaktion von $(OC)_5MFBF_3$ (M = Mn,Re) mit Lösungsmitteln L | 19 |
| 4.1. | L = Acetonitril | 19 |
| 4.2. | L = Aceton | 21 |
| 4.3. | L = Tetrahydrofuran | 23 |
| 4.4. | L = Nitromethan | 24 |
| 5. | Reaktion von $(OC)_5MFBF_3$ (M = Mn,Re) mit Wasser | 26 |
| 5.1. | Literaturübersicht | 26 |
| 5.2. | Der instabile Aquakomplex $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ | 26 |
| 5.3. | Der Trifluorohydroxoboratokomplex $(OC)_5ReOHBF_3$ | 28 |
| 5.4. | Verhalten von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ gegenüber wäßriger Base | 32 |
| 5.4.1. | Darstellung von $[(OC)_4ReCOOH]_n$ (10a) und $[(OC)_4ReCOOD]_n$ (10b) | 32 |

Seite

5.4.2. Spektroskopische Eigenschaften von 10a und 10b 32

5.4.3. Chemische Eigenschaften von 10a und 10b 34

5.5. Bildung des $\mu_3$-$CO_2$ Komplexes $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$ (11) 36

5.5.1. Literaturübersicht von $CO_2$-Komplexen 38

5.5.2. Spektroskopische Eigenschaften von 11 39

5.5.3. Röntgenstrukturanalyse von 11 41

6. Reaktionen von $(OC)_5ReFBF_3$ mit einfachen und komplexen Anionen in wäßriger Lösung 44

6.1. Umsetzung mit Halogeniden und Pseudohalogeniden 45

6.2. Darstellung von $(OC)_5ReF$ 48

6.3. Umsetzung mit O-haltigen Anionen 51

6.3.1. Nitrit und Formiat 51

6.3.2. Quadratat und Oxalat 54

6.4. Umsetzung mit S-haltigen Anionen 56

6.5. Umsetzung mit den anionischen Komplexen $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, $[Au(CN)_2]^-$, $[Pt(CN)_4]^{2-}$ und $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 58

7. Reaktion von $(OC)_5ReFBF_3$ mit den neutralen Komplexen 16, 20, 22-24 63

8. Reaktion von $(OC)_5MFBF_3$ (M = Re,Mn) mit CO, $H_2S$ und Alkenen 66

8.1. Umsetzung von $(OC)_5ReFBF_3$ mit CO und $H_2S$ 66

8.2. Darstellung von Komplexen des Typs $[(OC)_5M(Alken)]^+BF_4^-$ (M = Mn,Re) 68

9. Reaktion von $[(OC)_5M(Alken)]^+BF_4^-$ mit $[M(CO)_5]^-$ (M = Mn,Re) 76

9.1. Literaturübersicht von $C_nR_m$-verbrückten Komplexen M-$C_nR_m$-M 76

Seite

9.2. Darstellung von 1,2-Alkandiyl-verbrückten Komplexen 35-38 77

9.3. Spektroskopische Eigenschaften der Komplexe 35-38 81

9.4. Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse von $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ 84

9.5. Reaktion von $[(OC)_5Re(\eta^2\text{-Buta-1,3-dien})]^+BF_4^-$ mit $[Re(CO)_5]^-$ 87

10. Umsetzung von $(OC)_5MFBF_3$ (M = Mn,Re) mit Alkinen 96

10.1. Reaktion von $(OC)_5ReFBF_3$ und Alkinen 96

10.2. Reaktion von $(OC)_5MnFBF_3$ mit But-2-in 103

Experimenteller Teil 106

1. Allgemeine Vorbemerkung 106

2. Physikalische Messungen und Analytik 107

3. Ausgangsverbindungen 108

4. Darstellung der Verbindungen 1 bis 43 110

Literaturverzeichnis 162

Abkürzungen 177

Zusammenfassung 178

# Vorwort

Metallorganische Komplexe mit freien Koordinationsstellen oder nur sehr schwach gebundenen Liganden verdienen aus mehreren Gründen Beachtung. Ihre hohe Reaktivität, besonders wenn wirkliche Koordinationslücken vorliegen, kann dazu genutzt werden, Verbindungen mit ungewöhnlichen Liganden zu erhalten. So reagiert das photochemisch aus $Cr(CO)_6$ hergestellte, hochreaktive $Cr(CO)_5$ (16-Elektronensystem) mit Xenon oder Alkanen bei tiefer Temperatur zu den IR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesenen Komplexen $XeCr(CO)_5$[1,2] und $(Alkan)Cr(CO)_5$[3a].
$W(CO)_3(PR_3)_2$ ($16e^-$) addiert $H_2$, wobei im Dihydrid der H-H Abstand gegenüber freiem $H_2$ praktisch unverändert bleibt.[3b]
Die koordinativ ungesättigte Spezies $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(PMe_3)Ir$ ($16e^-$) aktiviert C-H Bindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen.[4]
Vor allem wenn diese Verbindungen mehr als nur einen schwach gebundenen Liganden (oft z.B. Lösungsmittel) besitzen, sind sie zumindest potentielle Katalysatoren.[5] Eine wichtige Voraussetzung für katalytische Wirksamkeit, die Möglichkeit zur Koordination und Aktivierung der Substrate am Metall, ist bei ihnen erfüllt. Da bei Verbindungen mit guten Abgangsgruppen viele Substitutionsreaktionen möglich sind, können sie vom präparativ arbeitenden Chemiker als vielseitige Ausgangsprodukte verwendet werden.
Die Metallatome von metallorganischen Verbindungen liegen meist in niedrigen Oxidationsstufen vor. Sie sind im Sinne des HSAB-Prinzips als weich zu klassifizieren. Daher werden harte Liganden gute Abgangsgruppen sein, wie z.B. $X^- = ClO_4^-$, $F_3CSO_3^-$, $F_9C_4SO_3^-$, $BF_4^-$, $PF_6^-$, $AsF_6^-$, $SbF_6^-$ [6]. In Abhängigkeit vom Übergangsmetall M und den an M gebundenen Liganden gibt es

verschiedene Möglichkeiten, die obigen Anionen $X^-$ einzuführen:

a) Oxidative Addition von HX, $OMe_3^+X^-$ und ähnlichen Verbindungen an 16-Elektronensysteme.[7,8]

b) Abspaltung eines am Metall gebundenen Liganden Y (Y = H, Alkyl, Halogen) mit Brönstedsäuren ($F_3CSO_3H$ [9], $HPF_6 \cdot OEt_2$ [10]), mit Lewissäuren oder anderen elektrophilen Teilchen ($Ph_3C^+$ [11-16], $Ag^+$ [17-25,62,90], $OMe_3^+$ [13]) und mit Hilfe von Oxidationsmitteln (Y = $ML_n$, Oxidationsmittel = Chinon/$HPF_6 \cdot OEt_2$ [26], $O_2/HBF_4$ [27]).

c) Addition von Lewissäuren ($BF_3$ [28], $AlHal_3$ [29-31]) an das Halogenatom von Übergangsmetall-Halogen Komplexen.

Die obigen Reaktionen wurden zum Teil in Anwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln oder anderen guten Liganden durchgeführt. Die Verbindungen mit den koordinierten Anionen $X^-$ können dann i.a. nicht isoliert werden.

In dieser Arbeit werden vor allem die Reaktionen der beiden Verbindungen $(OC)_5ReFBF_3$ und $(OC)_5MnFBF_3$ untersucht. Sie verhalten sich chemisch so, als lägen die 16-Elektronensysteme $[(OC)_5Re]^+$ und $[(OC)_5Mn]^+$ vor. Als Elektronenpaarakzeptoren, auch gegenüber dem $BF_4^-$-Ion, erreichen sie die stabile 18-Elektronenschale. Wir bezeichnen diese Verbindungen deshalb als metallorganische Lewissäuren.

## Allgemeiner Teil

### 1. Darstellung von $(OC)_5ReFBF_3$ (1) und $(OC)_5MnFBF_3$ (2)

Sowohl Pentacarbonylrheniumtetrafluoroborat (1) [32] als auch Pentacarbonylmangantetrafluoroborat (2) [33] können aus den Methylverbindungen $(OC)_5MCH_3$ (M = Re [34], M = Mn [35]) durch Protonierung mit $HBF_4 \cdot OEt_2$ unter Freisetzung von Methan erhalten werden. Die Reaktion verläuft sehr rasch. Methan wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen. Der freigesetzte Diethylether stört nicht.

$$(1)\quad (OC)_5MCH_3 + HBF_4 \cdot OEt_2 \xrightarrow[\text{sehr rasch}]{CH_2Cl_2} (OC)_5MFBF_3 + CH_4 + OEt_2$$

M = Re 1

M = Mn 2

Für die Abstraktion der $CH_3^-$-Gruppe kann auch Triphenylmethylcarbeniumtetrafluoroborat $Ph_3C^+BF_4^-$ verwendet werden.

$$(2)\quad (OC)_5MCH_3 + Ph_3C^+BF_4^- \xrightarrow[\text{langsam}]{CH_2Cl_2} (OC)_5MFBF_3 + Ph_3C\text{-}CH_3$$

M = Re, Mn

Die Umsetzung ist für M = Re nach 3 Tagen vollständig. Entgegen einer Behauptung in der Literatur [13] ist die $CH_3^-$-Abstraktion nach Gleichung (2) auch für M = Mn möglich. Die Reaktionszeit beträgt 10-14 Tage. Das organische Nebenprodukt 1,1,1-Triphenylethan wurde isoliert und an Hand bekannter Eigenschaften identifiziert.

Eine dritte Möglichkeit $(OC)_5ReFBF_3$ darzustellen, besteht in der Reaktion von $(OC)_5ReH$ [36] mit $Ph_3C^+BF_4^-$. Diese Umsetzung wurde zuerst von K. Schloter [37] beschrieben. Sie verläuft bereits bei

-40°C [37] rasch, kann aber auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

$$(3)\quad (OC)_5ReH + Ph_3C^+BF_4^- \xrightarrow[\text{rasch}]{CH_2Cl_2} (OC)_5ReFBF_3 + Ph_3CH$$

Bei folgenden Umsetzungen in $CH_2Cl_2$ wurde keine Reaktion beobachtet:

a) $(OC)_5ReHal + Ph_3CBF_4$ Hal = Cl,Br,I

b) $Re_2(CO)_{10} + 2\ Ph_3CBF_4$

c) $M_2(CO)_{10} + 2\ HBF_4 \cdot OEt_2$ M = Mn,Re

<u>Vergleich der drei Darstellungsmethoden nach Gleichung (1),(2),(3)</u>

Die festen, luftstabilen, allerdings sehr flüchtigen Methylverbindungen $(OC)_5MCH_3$ (M=Mn,Re) sind bequemer zu handhaben als die entsprechenden flüssigen, luftempfindlichen Hydride. Alle drei Methoden liefern gute Ausbeuten. Nur bei Methode (2) für M = Mn liegen sie, wahrscheinlich wegen der langen Reaktionszeit, etwas niedriger. Die nach Gleichung (2) und (3) dargestellten Komplexe fallen mit geringen Mengen von $Ph_3C^+BF_4^-$ verunreinigt aus der Reaktionslösung aus. Das farblose $(OC)_5ReFBF_3$ 1 ist deshalb anfangs gelb gefärbt. Durch oftmaliges Aufrühren mit Dichlormethan kann das $Ph_3C^+BF_4^-$ herausgewaschen werden. Es wurde beobachtet, daß der nach Methode (3) bei -30°C und auch nach Methode (1) dargestellte Komplex 1 bei heterogenen Umsetzungen rascher reagiert als der nach Methode (2) gewonnene Komplex. Möglicherweise führen die rascheren Reaktionen (1) und (3) zu weniger gut kristallisiertem $(OC)_5ReFBF_3$, das energiereicher und damit entsprechend reaktiver ist. Die Reaktionszei-

ten im experimentellen Teil sind so angegeben, daß auch nach Gleichung (2) erhaltenes $(OC)_5ReFBF_3$ vollständig abreagiert.

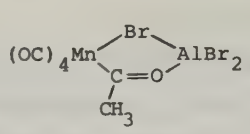
## 1.1. Literaturübersicht

Die analogen Komplexe $(OC)_5MFAsF_5$ (M=Mn,Re) wurden von R. Mews aus $(OC)_5MBr$ und $AgAsF_6$ in flüssigem $SO_2$ synthetisiert [23]. Er beschreibt auch die Komplexe $(Ph_3P)(OC)_4MnFAsF_5$ und $L_2(OC)_3MnFAsF_5$ (L=pyr,$CH_3CN$) [24]. F.L. Wimmer und M.R. Snow isolierten $(OC)_5MnOClO_3$ [21], E. Horn und M.R. Snow $(OC)_5ReOClO_3$ [22] durch Umsetzung der Halogenide mit $AgClO_4$. Aus $[Mn(CO)_5]^-$ und $HO_3SCF_3$ erhielt W.C. Trogler $(OC)_5MnOSO_2CF_3$ [9]. $(OC)_5MnBrAlBr_3$ wurde in Lösung nachgewiesen, aber nicht isoliert [29,30].

Das Tritylkation $Ph_3C^+$ wird in der organischen Chemie zur Dehydrierung von polycyclischen, hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt [38]. In der metallorganischen Chemie wird es als $H^-$-Abstraktionsmittel [103] bei Cyclopolyen- und Alkylliganden verwendet. Dabei entstehen $\pi$-Aromaten- und $\pi$-Alkenkomplexe [39-41]. Auch die $\alpha$-$H^-$-Abstraktion bei Alkyl- bzw. Methylenliganden unter Bildung von kationischen Carbenkomplexen [42-45] oder Methylidinkomplexen [46] sowie die Abspaltung von metallgebundenem Wasserstoff [11,12,15,54] sind in der Literatur beschrieben. Die Abspaltung eines $H^-$-Ions aus dem Dimethylkomplex $[(C_6Me_6)Ru(CH_3)_2(PR_3)]$ führt zu dem Hydrido-Ethylen-Komplex $[(C_6Me_6)RuH(C_2H_4)(PR_3)]^+$ [47]. Das Tritylkation kann auch als Einelektronenoxidationsmittel [48-50,54] reagieren und Alkylgruppen [13,51] aus Koordinationsverbindungen abstrahieren. Bei der folgenden Reaktion wurde $\eta^2$-koordiniertes Triphenylmethan nachgewiesen [52]:

$[cp(OC)(ON)ReH] + CPh_3^+ \longrightarrow [cp(OC)(ON)Re\text{--}$ $CHPh_2]^+$

Ein bemerkenswertes Ergebnis wurde bei der Umsetzung von $(OC)_5MnCH_3$ mit der Lewissäure $AlBr_3$ erhalten:[53)]




Tetrafluoroborsäureetherat [54)] und auch andere Protonsäuren wie HCl [55)] und $CF_3COOH$ [56,57)] ($Cl^-$ und $CF_3COO^-$ sind allerdings gute Liganden) können aus Metallhydriden bzw. Metallalkylen Wasserstoff bzw. Alkane freisetzen. Die Protonierung von $(OC)_5MCH_3$ (M=Mn,Re) zu $(OC)_5M^+$ und $(OC)_5M(CH_3)H^+$ wurde auch in der Gasphase untersucht.[58,59)]

## 1.2. Spektroskopische und chemische Eigenschaften von $(OC)_5MFBF_3$ (M = Mn,Re)

Die IR-Spektren in $CH_2Cl_2$-Lösung weisen $(OC)_5ReFBF_3$ (1) und $(OC)_5MnFBF_3$ (2) als elektronenarme Pentacarbonyle aus. Die drei $\nu$(CO)-Banden sind im Vergleich zu den Pentacarbonylhalogeniden um 10-30 $cm^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben (Tab. 1).

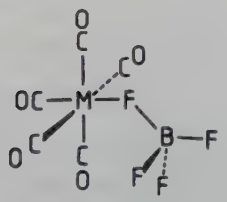
Tab. 1

$\nu$(CO)-Schwingungen von $(OC)_5ReFBF_3$, $(OC)_5MnFBF_3$ und einigen Vergleichsverbindungen in absolutem $CH_2Cl_2$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(OC)_5ReFBF_3$ a) | 2166 vw | 2066 s | 2008 m |
| $(OC)_5ReF$ | 2154 vw | 2043 s | 1977 m |
| $(OC)_5ReCl$ | 2157 w | 2048 s 2020 w,sh | 1986 m |
| $(OC)_5MnFBF_3$ a) | 2163 vw | 2081 s | 2023 m |
| $(OC)_5MnCl$ | 2140 w | 2057 s 2025 w,sh | 2004 m |

a) in AgCl-Küvetten

Die Koordination des $BF_4^-$-Ions über ein Fluoratom an das Metall wird durch die Aufspaltung und Verschiebung der B-F Schwingungen in 1 und 2 im Vergleich zu freiem $BF_4^-$ bewiesen. Die vier starken und vier mittelstarken IR-Banden im Bereich von etwa 1200 bis 740 $cm^{-1}$ (Tab. 2) müssen $^{11}B$-F bzw. $^{10}B$-F Schwingungen zugeordnet werden. Das $(OC)_5M$-Bruchstück (M=Mn,Re) in Verbindungen wie $(OC)_5MHal$, $(OC)_5MSCN$, $(OC)_5MSeCN$ zeigt in diesem Bereich nur schwache Kombinations- bzw. Obertöne. Die Erniedrigung der lokalen Symmetrie nach $C_s$ erklärt die IR-Aktivität aller vier $^{11}B$-F bzw. $^{10}B$-F Schwingungen in festem 1 und 2. In der Punktgruppe $C_s$ gibt es nur zwei nichtentartete irreduzible Darstellungen A' und A", die beide IR-Aktivität zulassen. Die dreifache Entartung der Streckschwingung $T_2$ des freien $BF_4^-$-Ions (Punktgruppe $T_d$) wird damit völlig aufgehoben und die in der Punktgruppe $T_d$ IR-inaktive Streckschwingung $A_1$ wird bei 1 und 2 IR-aktiv. Das Auftreten aller acht $\nu(^{11,10}BF)$ Valenzschwingungen bei verschiedenen Frequenzen zeigt, daß bei allen vier Normalschwingungen das Boratom mitschwingt. Auch das ist eine Folge der Symmetrieerniedrigung $T_d \longrightarrow C_s$. Für die $A_1$-Schwingung im freien $BF_4^-$ dagegen gilt, da das Boratom in Ruhe bleibt: $\nu(^{11}BF) = \nu(^{10}BF)$. [28]




1 M = Re

2 M = Mn

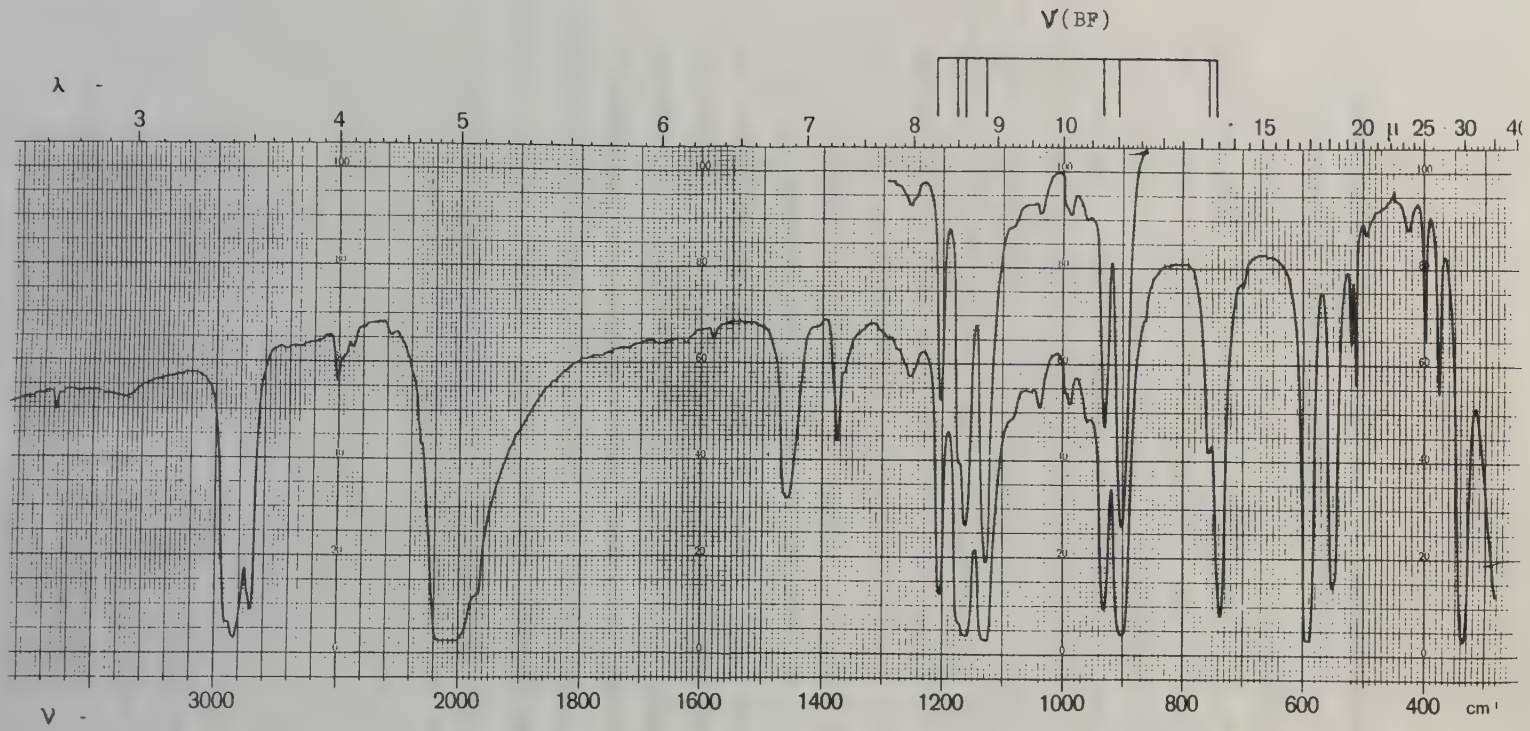



Abb. 1

IR-Spektrum von $(OC)_5ReFBF_3$ in Nujol

Tab. 2

IR-Daten ($cm^{-1}$) von 1 und 2 in Nujol

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $(OC)_5ReFBF_3$ | $\nu(CO)$ | 2165 vw sh | 2055 vs br | 2014 s | 1970 w sh |
| $(OC)_5MnFBF_3$ | $\nu(CO)$ | 2166 vw | 2072 vs br | 2035 s | 1991 w |
| $(OC)_5ReFBF_3$ | $\nu(^{10}BF)$ | 1203 m | 1172 m sh | 930 m | 757 m |
| | $\nu(^{11}BF)$ | 1162 s | 1128 s | 902 s | 738 s |
| $(OC)_5MnFBF_3$ | $\nu(^{10}BF)$ | 1190 m | 1165 m | 951 m | 763 sh |
| | $\nu(^{11}BF)$ | 1145 s | 1121 s | 918 s | 749 s/m |
| $KBF_4$ [60] in KBr | $\nu(^{11}BF)$ | | 1084 [a] | | 778 [b] |
| $[(OC)_5ML]BF_4$ [c] | $\nu(BF_4)$ | | 1050–1060 vs br | | |

a) $T_2$, also dreifach entartet, IR-aktiv; Punktgruppe $T_d$.

b) $A_1$, also nicht entartet, nur ramanaktiv.

c) M = Mn,Re; L = z.B. $CH_3CN$, $C_2H_4$, CO, $CH_3NO_2$.

Das $^{19}F$-NMR Spektrum (Raumtemperatur, 84 MHz) von $(OC)_5ReFBF_3$ in $CH_2Cl_2$ zeigt nur ein sehr breites Signal (Halbwertsbreite 30 bis 40 ppm) bei -140 ppm (bezogen auf externes $CFCl_3$ = 0 ppm). Wegen der sehr schlechten Löslichkeit von 1 und 2 in $CH_2Cl_2$ konnten keine Tieftemperaturmessungen durchgeführt werden. Suspensionen von $(OC)_5ReFBF_3$ in $CH_2Cl_2$ oder $CHCl_3$ sind bei Raumtemperatur stabil. Nur in $CHCl_3$-Lösung kann nach 2 Wochen sehr wenig $(OC)_5ReCl$ nachgewiesen werden. 1 und 2 sind nahezu unlöslich in Diethylether oder THF. Sie lösen sich gut in koordinierenden Lösungsmitteln wie Acetonitril, Aceton oder Nitromethan, allerdings verdrängen diese Solventien das $BF_4^-$-Ion

vom Metall. Da 1 und 2 nicht wasserstabil sind, müssen sie unter Schutzgas aufbewahrt werden. Im Gegensatz zu den Komplexen $[cp(OC)_3MFBF_3]$ (M = Mo,W) [37] gehen 1 und 2 bei Raumtemperatur keine CO-Übertragungsreaktionen ein und können daher bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

Thermolyse von 1 und 2

$(OC)_5ReFBF_3$ wurde 3-4 Tage im Festzustand unter Argon auf ca. 130°C erhitzt. Das Thermolyseprodukt ist ein Gemisch aus mindestens 2 Substanzen, $[Re(CO)_6]^+BF_4^-$ und einem nicht aufgeklärten Produkt, bei dem es sich möglicherweise um ein mehrkerniges Tricarbonyl handelt. Das IR-Spektrum zeigt, daß nur noch freies $BF_4^-$ vorliegt. Die Gasphase wurde nicht untersucht.

$$(OC)_5ReFBF_3 \xrightarrow[130°C]{3-4\ d} [Re(CO)_6]^+BF_4^- + \text{mehrkerniges Tricarbonyl ?}$$

Anders verhält sich $(OC)_5MnFBF_3$ bei der Thermolyse unter vermindertem Argondruck:

$$4(OC)_5MnFBF_3 \xrightarrow[170°C]{3\ d} Mn_2(CO)_{10} + 2MnF_2 + 10CO + 4BF_3$$

2 disproportioniert in der Hitze. Das Reduktionsprodukt $Mn_2(CO)_{10}$ sublimiert an einen Kühlfinger, das blaßrosa, nahezu farblose Oxidationsprodukt $MnF_2$ verbleibt als Rückstand. CO und $BF_3$ [63] wurden IR-spektroskopisch in einer 10 cm Gasküvette nachgewiesen. Da $Mn(BF_4)_2$ erst oberhalb 350°C $BF_3$ abspaltet [64], muß $(OC)_5MnFBF_3$ intermediär $BF_3$ abgeben. $Mn(BF_4)_2$ ist kein Zwischenprodukt. Bei dem Versuch durch Thermolyse von $[Mn(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ bei 170°C wasserfreies $Mn(BF_4)_2$ herzustellen, wurde ebenfalls nur $MnF_2$ isoliert.[65]

2. Bildung von $[(OC)_5Re\text{-}F\text{-}Re(CO)_5]^+PF_6^-$ (3) aus $(OC)_5ReCH_3$- und $Ph_3CPF_6$ bzw. $HPF_6 \cdot OEt_2$-

Bei dem Versuch $(OC)_5Re\text{-}F\text{-}PF_5$ analog zu $(OC)_5Re\text{-}F\text{-}BF_3$ darzustellen, wurde statt dessen ein unerwartetes Produkt, ein kationischer fluorverbrückter Komplex $[(OC)_5Re\text{-}F\text{-}Re(CO)_5]^+PF_6^-$ (3) erhalten. Statt der Lewissäure $PF_5$ ist das $[Re(CO)_5]^+$-Kation an die $(OC)_5Re\text{-}F$ -Einheit gebunden.

2.1. Literaturübersicht

Durch $H^-$- bzw. $CH_3^-$-Abstraktion mit Hilfe von $Ph_3C^+PF_6^-$ und $HPF_6 \cdot OEt_2$ wurden die Komplexe $[cp(OC)_3MoFPF_5]$ [15] und $[cp(ON)_2CrFPF_5]$ [10] erhalten. $[(RNC)_2AgF_2PF_4]$ mit locker koordiniertem, zweizähnigem $PF_6^-$ konnte durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden [66]. Bei der Umsetzung von $(OC)_5MBr$ (M=Mn,Re) mit $AgPF_6$ wurden die Verbindungen $[(OC)_5MOPOF_2]$ (M=Mn[21],Re[22]) isoliert. Wasserspuren hydrolysierten das Anion $PF_6^-$ zu $PO_2F_2^-$, das über ein Sauerstoffatom an die Metalle koordiniert ist. Die Röntgenstrukturanalyse [67] von $[(OC)_5Re\text{-}F\text{-}ReF_5]$ [68] zeigte, daß die Verbindung nicht linear gebaut ist. Der Winkel Re-F-Re beträgt 141°. Kationische, halogen-verbrückte Komplexe sind im Vergleich zu neutralen oder anionischen Komplexen dieses Typs selten [69]. Aus $[(OC)_5M(SO_2)]^+AsF_6^-$ und $HalM(CO)_5$ (Hal=Cl,Br;M=Mn,Re) erhielt R. Mews die kationischen, chlor- und brom-verbrückten Komplexe $[(OC)_5M\text{-}Hal\text{-}M(CO)_5]^+AsF_6^-$ [69]. Der kationische fluorverbrückte Komplex $[(R_3P)_3H_2Mo(\mu\text{-}F)_3MoH_2(PR_3)_3]^+BF_4^-$ entsteht aus $(R_3P)_4MoH_4$ und $HBF_4$ in THF. [70] Wird statt $HBF_4$ die Säure $HPF_6$ eingesetzt, so entsteht dieser Komplex nicht.[70] Daß nur $HBF_4$, nicht aber $HPF_6$ ein $F^-$-Ion abgibt, erklären die Autoren mit der größeren Lewissäurestärke von $PF_5$ verglichen mit $BF_3$.

Bei unseren Umsetzungen von $(OC)_5ReCH_3$ mit $HBF_4 \cdot OEt_2$ und $HPF_6 \cdot OEt_2$ beobachten wir genau das Gegenteil, $PF_6^-$ wirkt als $F^-$-Donor, $BF_4^-$ dagegen nicht.

2.2. Darstellung von $[(OC)_5Re\text{-}F\text{-}Re(CO)_5]^+PF_6^-$ (3)

3 kann nach zwei Methoden erhalten werden:

$$(1)\quad 2(OC)_5ReCH_3 + 2HPF_6 \cdot OEt_2 \xrightarrow[\text{rasch}]{CH_2Cl_2} [(OC)_5Re\text{-}F\text{-}Re(CO)_5]^+PF_6^- + 2CH_4 + OEt_2 + F_5P \cdot OEt_2\ ?$$

$$(2)\quad 2(OC)_5ReCH_3 + 2Ph_3C^+PF_6^- \xrightarrow[2\text{-}3\ d]{CH_2Cl_2} [(OC)_5Re\text{-}F\text{-}Re(CO)_5]^+PF_6^- + 2Ph_3CCH_3 + PF_5\ ?$$

Die gasförmigen Reaktionsprodukte in der Gleichung (1) wurden IR-spektroskopisch untersucht. Es konnte nur $CH_4$, aber kein $PF_5$ [71] nachgewiesen werden. Wir vermuten deshalb, daß das weniger flüchtige, bei Raumtemperatur z.T. dissoziierte $F_5P \cdot OEt_2$ [72] entsteht. Versuche, es zu isolieren, führten nur zu öligen, mit 3 verunreinigten Produkten, die langsam Glas anätzten.

Das nach Gleichung (2) entstehende 1,1,1-Triphenylethan wurde isoliert, das gasförmige $PF_5$ [73] konnte dagegen nicht sicher in der $CH_2Cl_2$-Mutterlauge nachgewiesen werden. Von $PF_5$ ist bekannt, daß es in Glasapparaturen nur begrenzt stabil ist.

Die Umsetzung von $(OC)_5ReCH_3$ mit $HPF_6 \cdot OEt_2$ in $CH_2Cl_2$ wurde auch bei -50 bis -60°C durchgeführt. Es entstand wiederum der $F^-$-verbrückte Komplex 3. Auch bei tiefer Temperatur kann nicht verhindert werden, daß das $PF_6^-$-Ion ein $F^-$-Ion an die Lewissäure "$[Re(CO)_5]^+$" abgibt. Weder $BF_4^-$ noch $AsF_6^-$ [23] gehen diese Reaktion mit "$[Re(CO)_5]^+$" ein.

## 2.3. Spektroskopische und chemische Eigenschaften von $[(OC)_5Re\text{-}F\text{-}Re(CO)_5]^+PF_6^-$ (3)

Für eine lineare Re-F-Re Einheit in 3 erwartet man 3 IR-aktive $\nu$(CO)-Schwingungen ($2A_{2u}$, $E_u$;Punktgruppe $D_{4h}$), für eine am Fluor gewinkelte, wahrscheinlichere Struktur 9 IR-aktive $\nu$(CO)-Schwingungen ($4A_1$, $B_1$, $4B_2$;Punktgruppe $C_{2v}$). Da sich 3 in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wie $CH_2Cl_2$ nur sehr schlecht löst, kann zwischen den beiden Strukturen nicht sicher unterschieden werden. In Lösungsmitteln wie Acetonitril, Nitromethan oder Aceton ist 3 nicht stabil.

Bei den analogen Verbindungen $[(OC)_5Re\text{-}Hal\text{-}Re(CO)_5]^+AsF_6^-$ (Hal=Cl,Br) beobachtete R. Mews eine Aufspaltung der $\nu_3(AsF_6^-)$-Bande, die beim Chlor-Derivat (715 m, 699 vs) besonders deutlich ist. Sie deutet auf eine Verzerrung des $AsF_6^-$-Ions im Festkörper hin.[69] Auch bei 3 wird eine solche geringfügige Aufspaltung der $\nu_3(PF_6^-)$-Bande beobachtet (Tab. 3). Als Indiz für eine Koordination des $PF_6^-$-Ions an das Rhenium kann diese Aufspaltung nicht gewertet werden.

Tab. 3

IR-Daten von $[(OC)_5ReFRe(CO)_5]^+PF_6^-$ in Nujol

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\nu$(CO) | 2169 w | 2107 m | 2075 s | 2045 s/m |
| | 2030 s/m | 1984 vs | 1946 vw sh | |
| $\nu(PF_6)$ | 860 sh | 851 s | 828 s | |

Chemische Eigenschaften von 3

Solventien L = Aceton, Acetonitril lösen 3 und spalten die Fluor-Brücke. Dabei entstehen die Komplexe $[(OC)_5ReL]^+PF_6^-$ mit koordiniertem Aceton bzw. Acetonitril [74]. Freies $PF_6^-$ kann $^{31}P$-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden:
$\delta(^{31}P$, ext. 85% $H_3PO_4$ = 0 ppm) = -139,2 ppm in $CH_3CN$, Septett, J(P-F) = 706,8 Hz.
Außerdem entsteht ein Komplex, der sich bei Raumtemperatur in beiden Lösungsmitteln L zersetzt. Dies zeigen zeitlich aufeinander folgende IR-Spektren.

$$[(OC)_5ReFRe(CO)_5]^+PF_6^- + L \xrightarrow[20°C]{\text{in L}} [(OC)_5ReL]^+PF_6^- + \text{Zersetzungsprodukt von } (OC)_5ReF$$

L = Aceton, Acetonitril

Bei konzentrierten Lösungen von 3 in L = Acetonitril wird Gasentwicklung beobachtet. Das Gas wird als CO identifiziert. Nur bei tiefer Temperatur kann eine zweite rhenium-haltige Verbindung, die bei Raumtemperatur in Lösung das CO freisetzt, isoliert werden. Bei ihr handelt es sich um das bereits beschriebene $(OC)_5ReF$.

$$[(OC)_5ReFRe(CO)_5]^+PF_6^- + CH_3CN \xrightarrow[-40°C]{CH_3CN} [(OC)_5Re(NCCH_3)]^+PF_6^- + (OC)_5ReF$$

Die Isolierung der beiden Komplexe $[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+PF_6^-$ und $(OC)_5ReF$ bestätigt die fluorid-verbrückte Struktur von 3. Die Eigenschaften von $(OC)_5ReF$ werden an späterer Stelle beschrieben.

3 nimmt an Luft langsam Wasser auf. Im Laufe von Wochen hydrolysiert $PF_6^-$ teilweise zu $PO_2F_2^-$. Die langsame Bildung von $PO_2F_2^-$ kann IR-spektroskopisch an Hand von $\nu(PO)$ [75] und $^{31}P$-NMR spektroskopisch [76] nachgewiesen werden. Das $^{31}P$-NMR Spektrum zeigt das erwartete Triplett:
$\delta(^{31}P$, ext. 85% $H_3PO_4$ = 0 ppm) = - 6,8 ppm in Aceton, t, J(P-F) = 962 Hz.
3 löst sich langsam in Wasser. Das Fluorid-Ion wird dabei freigesetzt. Die wäßrige Lösung von 3 reagiert mit NaCl zu $(OC)_5ReCl$, das mit 70% Ausbeute (bezogen auf den Gesamtgehalt an Rhenium) isoliert wird.

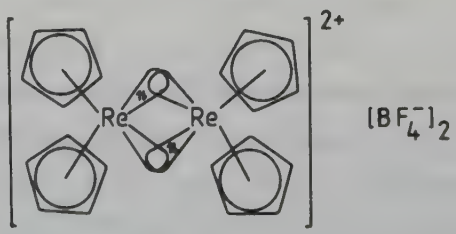
$$[(OC)_5ReFRe(CO)_5]^+PF_6^- + 2H_2O \xrightarrow{H_2O} 2[(OC)_5Re(OH_2)]^+ + F^- + PF_6^-$$
$$\downarrow + 2Cl^-$$
$$2(OC)_5ReCl$$

3. <u>Umsetzung von $cp_2ReH$ mit $Ph_3C^+BF_4^-$</u>

Biscyclopentadienylrheniumhydrid $cp_2ReH$ [77] ist wegen eines freien Elektronenpaares am Rhenium sowohl Brönsted-Base als auch Lewis-Base. Seine Brönsted-Basizität ist etwa vergleichbar mit der des Ammoniak. Lewis-Säure-Base-Addukte $cp_2Re\langle^{H}_{S}$ mit S = $BCl_3$, $BF_3$ [78], $AlMe_3$ [79] sind in der Literatur beschrieben. Es wurde nun versucht, die Lewisbase $cp_2ReH$ durch $H^-$-Abstraktion zusätzlich in eine Lewissäure umzuwandeln.
Die Umsetzung von $cp_2ReH$ mit $Ph_3C^+BF_4^-$ wurde auch von K. Sünkel beschrieben [80].
Die Umsetzung von $cp_2ReH$ mit überschüssigem $Ph_3C^+BF_4^-$ bei -35°C in $CH_2Cl_2$ liefert einen purpurfarbenen Komplex 4, der

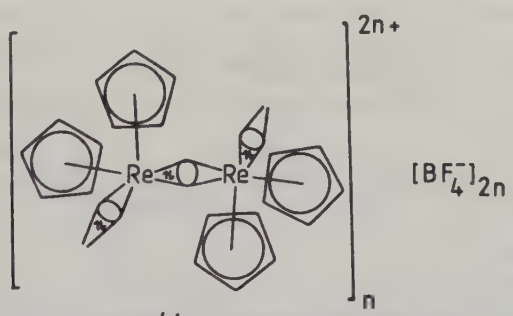
aus der Lösung ausfällt. In der $CH_2Cl_2$-Mutterlauge lassen sich $^1$H-NMR spektroskopisch Triphenylmethan und $[cp_2ReH_2]^+$ nachweisen (Tab. 4). $[cp_2ReH_2]^+$ wurde an Hand einer Vergleichsprobe identifiziert, die durch Protonierung von $cp_2ReH$ mit $HBF_4 \cdot OEt_2$ erhalten wurde. Im Reaktionsansatz stammen die Protonen wahrscheinlich von Wasserspuren. Die Elementaranalyse von 4 ist mit den Summenformeln $[(C_5H_5)_2Re]BF_4$ und $[(C_5H_5)_2ReH]BF_4$ vereinbar. Das Addukt $[cp_2Re{<}^{H}_{CPh_3}]BF_4$ liegt nicht vor.

Im IR-Spektrum von 4 tritt keine ν(ReH)-Schwingung im Bereich von 2400-1600 $cm^{-1}$ auf. Das spricht gegen das Vorliegen eines Radikalkations $[cp_2ReH]^+BF_4^-$, eine dimere Struktur mit H-Brücken $[cp_2Re{<}^{H}_{H}{>}Recp_2]^{2+}$ oder $[cp_2Re{<}^{H}{>}Recp_2]^{2+}$ kann dagegen nicht sicher ausgeschlossen werden. Die ν(CH)-Schwingungen von 4 sind im Vergleich zu $cp_2ReH$ zu hohen Frequenzen verschoben (Tab. 5). Dies wird auch bei dem Addukt $cp_2Re{<}^{H}_{BF_3}$ [78] beobachtet. In 4 liegt das $BF_4^-$-Ion frei vor (Tab. 5); die Struktur $[cp_2ReFBF_3]$ kann daher ausgeschlossen werden. Da die $[cp_2Re\text{⌀}]^+$-Einheit Lewissäure und zugleich Lewisbase ist, könnten zwei dieser Einheiten unter Ausbildung einer Re=Re-Doppelbindung dimerisieren.




4a

Nach dem gleichen Prinzip können sich aus $[cp_2Re]^+$ cyclische Oligomere 4b oder lineare Oligomere 4b bilden. Letztere könnten sich am Kettenende durch Anlagerung einer Lewisbase $cp_2Re$–H stabilisieren, die noch nicht mit $Ph_3C^+BF_4^-$ reagiert hat. Wenn diese linearen Oligomeren aus der Lösung ausfallen, wären die Kettenenden einem weiteren Angriff des Tritylkations entzogen und das Kettenwachstum abgebrochen. Bei genügend langen Ketten würde auch die C,H-Analyse nicht wesentlich gegenüber der von $[(C_5H_5)_2ReBF_4]$ abweichen.




4b

Im $^1$H-NMR Spektrum von 4 in $CD_3CN$ tritt ein intensives Singulett bei 5,90 ppm auf, daneben aber von 6,0 bis 5,4 ppm eine ganze Reihe von viel schwächeren Singuletts. Sie sind in Tab. 4 nach abfallender Intensität geordnet. Verglichen mit $[cp_2ReH]$ und selbst $[cp_2ReH_2]^+$ sind diese $C_5H_5$-Signale von 4 nach tiefem Magnetfeld verschoben. Für 4 wird auch ein allerdings sehr schwaches Hydridsignal bei $\delta$ = -16,17 ppm gefunden. Aus der $CD_3CN$-Lösung konnte nach der $^1$H-NMR-Messung nur noch ein brauner Feststoff isoliert werden. Dessen IR-Spektrum war dem des purpurfarbenen 4 sehr ähnlich. Hinweise für eine Koordination des

$CD_3CN$ an das Metall wurden nicht entdeckt.
Ein Gemisch von Verbindungen der Struktur 4a und 4b erklärt am besten die Eigenschaften von 4. Die Strukturen 4a, 4b können aber nicht als gesichert angesehen werden.

Tab. 4

$^1$H-NMR Daten von 4 in $CD_3CN$ und von $cp_2ReH$, $[cp_2ReH_2]^+BF_4^-$ in $CD_2Cl_2$. Standard ist internes TMS.

| | $\delta(C_5\underline{H}_5)$ in ppm | $\delta(Re\underline{H})$ in ppm |
|---|---|---|
| 4 | 5,90 s 5,55 s 5,46 s<br>5,45 s 5,71 s 5,94 s | -16,17 sehr schwach |
| $cp_2ReH$ | 4,39 s (10H) | -13,41 s (1H) |
| $[cp_2ReH_2]^+BF_4^-$ | 5,43 s (10H) | -13,95 s (2H) |

Tab. 5

IR-Daten von 4 und Vergleichsverbindungen in Nujol/Hostaflon

| | 4 | $cp_2ReH$ | $cp_2Re{<}^{H}_{BF_3}$ 78) |
|---|---|---|---|
| $\nu$(CH) | 3145 sh 3130 m | 3105 sh 3085 w<br>3060 w | 3153 m |
| $\nu$(ReH) | - | 2036 w 2001 w/m | 2057 w |
| $\nu(BF_4)$ | 1055 s | | |
| weitere Banden | 1439 w 1412 m<br>1363 sh 1355 vw<br>1344 vw | 1404 w 1390 m<br>1352 vw 1334 vw | |

4. Reaktion von $(OC)_5ReFBF_3$ und $(OC)_5MnFBF_3$ mit Lösungsmitteln

Wie schon an $(OC)_5MX$-Verbindungen (M=Mn,Re) mit X = $FAsF_5$ [81], $OClO_3$ [21], $OSO_2CF_3$ [9] beobachtet, setzen sich die Tetrafluoroborato-Komplexe $(OC)_5MFBF_3$ (M=Mn,Re) mit Lösungsmitteln L wie Acetonitril, Aceton zu den Salzen $[(OC)_5ML]^+BF_4^-$ um.

4.1. $[(OC)_5M(NCCH_3)]^+BF_4^-$ (M=Mn,Re)

$[(OC)_5Mn(NCCH_3)]^+X^-$ (X=$PF_6$ [82][74], $BF_4$ [84]) und $[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+PF_6^-$ [74][83] sind in der Literatur beschrieben. Sie wurden dargestellt aus $M_2(CO)_{10}$ und $NO^+PF_6^-$ bzw. $(OC)_5MHal$ und $AgPF_6$ jeweils in Acetonitril (M=Mn,Re).

$(OC)_5MnFBF_3$ und $(OC)_5ReFBF_3$ lösen sich sehr gut in $CH_3CN$. Die Substitution von $BF_4^-$ gegen $CH_3CN$ erfolgt sehr rasch.

$$(OC)_5MFBF_3 + CH_3CN \xrightarrow[\text{sehr rasch}]{} \left[(OC)_5M(NCCH_3)\right]^+BF_4^-$$

M = Mn **5a**

M = Re **5b**

Die $\nu$(CN)-Banden des koordinierten Acetonitrils in **5a** und **5b** liegen um etwa 50 $cm^{-1}$ höher als im unkoordinierten Acetonitril (Tab. 6). Es ist bekannt, daß sich die $\nu$(CN)Frequenz bei Koordination eines Nitrils über das einsame Elektronenpaar erhöht. Das Metall darf aber nicht allzu stark Elektronen an den Liganden über eine Rückbindung abgeben.[85a,b] Die $^1$H-NMR Absorptionen des koordinierten $CH_3CN$ in **5a** und **5b** sind im Vergleich zum freien Liganden um 0,57 bzw. 0,62 ppm nach tiefem Feld verschoben (Tab. 7). Die $CH_3$-Gruppe erfährt also eine Entschirmung. Die $^1$H-NMR Signale von $[(OC)_5Mn(NCCH_3)]^+$, dem Lösungsmittel und dem internen TMS sind etwas verbreitert. Ein Grund dafür

könnten paramagnetische Verunreinigungen sein. Setzt man einer $CD_2Cl_2$-Lösung von $[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+BF_4^-$ Acetonitril zu, so findet man für das freie und das gebundene Acetonitril zwei scharfe, getrennte Signale. Es findet kein auf der NMR-Zeitskala (25°C, 80 MHz) rascher Austausch zwischen freiem und koordiniertem Acetonitril statt.

5a und 5b sind luftstabil, da $CH_3CN$ recht fest an das Metall gebunden ist. In Acetonlösung wird der $CH_3CN$-Ligand nicht bzw. nur sehr langsam verdrängt.

Tab. 6

IR-Daten von 5a und 5b

| | $[(OC)_5Mn(NCCH_3)]^+BF_4^-$ 5a | $[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+BF_4^-$ 5b |
|---|---|---|
| $\nu(CO)$ a) | | 2173w 2060s br 2005m 1992m 1960 vw |
| $\nu(CO)$ b) | | 2171w 2111w 2066s 2027m |
| $\nu(CO)$ c) | 2162w 2110vw sh 2073s 2049m | 2170w 2105vw sh 2061s 2030m |
| $\nu(CO)$ d) | 2163w 2096w 2076s 2049m | 2171w 2100vw sh 2063s 2032m |
| $\nu(CN)$ a) | 2330vw br 2310w | 2330vw 2310vw/w |
| $\nu(CH)$ a) | 3010w 2945w | 3005w 2940w |
| $\nu(BF_4)$ a) | 1050vs | 1055vs |

a) in Nujol/Hostaflon b) in Dichlormethan

c) in Aceton d) in Acetonitril

Tab. 7

$^1$H-NMR Daten von 5a bis 7, Standard ist internes TMS.

| | | δ[ppm] von 5a bis 7 | δ[ppm] des freien Liganden | Koordinations-verschiebung |
|---|---|---|---|---|
| $[(OC)_5Mn(N{\equiv}C{-}CH_3)]^+BF_4^-$ | 5a | 2,54 s [a)] | 1,97 | 0,57 |
| $[(OC)_5Re(N{\equiv}C{-}CH_3)]^+BF_4^-$ | 5b | 2,59 s [b)c)] | 1,97 [b)] | 0,62 |
| $[(OC)_5Re(O{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3})]^+BF_4^-$ | 6 | 2,53 s [b)c)] | 2,11 [b)] | 0,42 |
| $[(OC)_5ReO{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}]^+BF_4^-$ (A B) | 7 | A 4,38 m [d)]<br>B 2,11 m [d)] | 3,63 [a)]<br>1,79 [a)] | 0,75<br>0,32 |

a) in Aceton-$d_6$ b) in $CD_2Cl_2$ c) nur schlecht löslich
d) in Aceton-$d_6$ bei -51°C

4.2. $[(OC)_5Re(OC(CH_3)_2)]^+BF_4^-$

Obwohl Ketone meist schwächere Liganden sind als Nitrile [85c)] sind auch von ihnen viele Komplexe bekannt.[86-89)] R. Mews erhielt $[(OC)_5Re(OC(CH_3)_2)]^+AsF_6^-$ aus $(OC)_5ReFAsF_5$ und Aceton.[81)] $[(\pi\text{-}C_6H_5R)Ru(Aceton)_3]^{2+}$ ist ein Beispiel für Komplexe mit mehreren Ketonliganden [90)]. Röntgenstrukturanalytisch gesichert ist die Verbindung $\left[(1,5\text{-}C_8H_{12})Pt(O{-}C(CF_3)_2)Pt(1,5\text{-}C_8H_{12})\right]$ mit einem μ-Hexafluoraceton-Liganden.[91)]

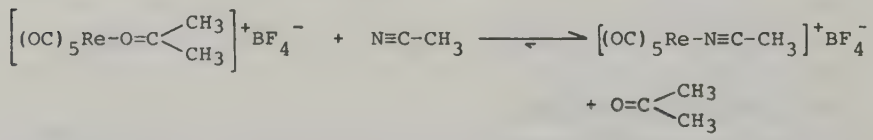
Beim Lösen von $(OC)_5ReFBF_3$ in absolutem Aceton entsteht sofort $[(OC)_5Re(OC(CH_3)_2)]^+BF_4^-$ (6). Auch gasförmiges Aceton reagiert langsam mit festem $(OC)_5ReFBF_3$ zu 6.

$$(OC)_5ReFBF_3 + O{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3} \longrightarrow [(OC)_5Re{-}O{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3}]^+BF_4^-$$

6

Die Koordination des Acetons an das Rhenium läßt sich $^1$H-NMR- und IR-spektroskopisch nachweisen. Wie beim Komplex $[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+BF_4^-$ werden auch die Protonen von 6 von der $[(OC)_5Re]^+$-Einheit entschirmt (Tab. 7). Die $\nu$(C=O) Frequenz des Aceton-Komplexes 6 liegt bei 1660 $cm^{-1}$. Sie ist im Vergleich zum freien Aceton ( $\nu$(CO): 1710 $cm^{-1}$) um 50 $cm^{-1}$ erniedrigt (Tab. 8).

6 ist in Acetonitril bei Raumtemperatur nicht stabil. Das Acetonitril substituiert sofort das koordinierte Aceton. Im Gegensatz zu $[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+BF_4^-$ ist 6 an Luft nicht stabil. Festes 6 nimmt an Luft langsam Wasser auf und das Aceton wird freigesetzt. Nach einigen Tagen entsteht quantitativ $(OC)_5ReOHBF_3$.



Tab. 8

IR-Daten von $\left[(OC)_5Re\text{-}O{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3}\right]^+BF_4^-$

| | |
|---|---|
| $\nu$(CO) a) | 2172 m 2103 m 2063 vs br 2000 s 1985 s 1950 w |
| $\nu$(CO) c) | 2170 w 2108 w 2062 s 2011 m |
| $\nu$(CO) d) | 2168 w 2098 w sh 2057 s 2012 m |
| $\nu$(CH) b) | 3010 vw 2975 vw/w 2925 w |
| $\nu$(C=O) a) | 1660 s br |
| $\nu$(C=O) c) | 1657 m |

a) in Nujol b) in Hostaflon c) in $CH_2Cl_2$ d) in Aceton

## 4.3. $[(OC)_5Re(O(CH_2)_4)]^+BF_4^-$

Komplexe mit Tetrahydrofuran (THF) als Ligand sind bekannt.[92-95,127)]

$(OC)_5ReFBF_3$ löst sich in THF nahezu nicht. In heterogener Reaktion verdrängt das THF das $BF_4^-$-Ion vom Metall. Die Reaktionszeit hängt von der Art der Darstellung des $(OC)_5ReFBF_3$ ab (siehe 1.). Auch der entstehende Komplex $[(OC)_5Re(O(CH_2)_4)]^+BF_4^-$ löst sich kaum in THF. Ein entsprechender Diethylether-Komplex konnte bei Raumtemperatur nicht isoliert werden.

7

Wie bei 5 und 6 erfahren die Protonen des Liganden eine Koordinationsverschiebung nach tiefem Magnetfeld, also hoher Frequenz. Die α-$CH_2$-Protonen des THF erfahren eine stärkere Entschirmung als die ß-$CH_2$-Protonen (Tab. 7). Bereits ab etwa -30°C bis -25°C wird langsam THF freigesetzt. Das im großen Überschuß vorhandene Aceton-$d_6$ substituiert das THF am Rhenium. Die Muster der Multipletts im $^1$H-NMR-Spektrum von 7 und freiem THF sind gleich. Die H-H-Kopplungskonstanten werden durch die Koordination kaum geändert.

Tab. 9

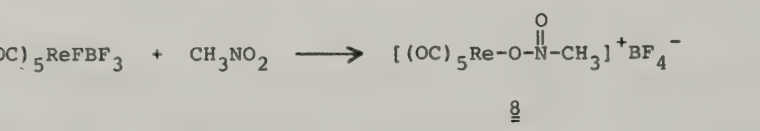
IR-Daten von $[(OC)_5Re-O\square]^+BF_4^-$ in Nujol/Hostaflon

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ν(CO) | 2171 w | 2105 w sh | 2053 vs | 2009 s |
| | 1992 s | 1963 w sh | | |
| ν(CH) | 2960 w | 2900 vw | | |
| ν($BF_4$) | 1050 vs | | | |
| weitere Banden | 1093 s | 868 s | | |

4.4. $[(OC)_5Re(O_2NCH_3)]^+BF_4^-$

Auf der Suche nach Solventien, die $(OC)_5ReFBF_3$ lösen und gleichzeitig schwache Donoren sind, wurde auch die Eignung von Nitromethan überprüft. Gegenüber den Lewissäuren $AlBr_3$ [96], "$[(OC)_2cpFe]^+$" [97] bzw. $TiCl_4$ [96] fungiert $CH_3NO_2$ als ein- bzw. zweizähniger Ligand.

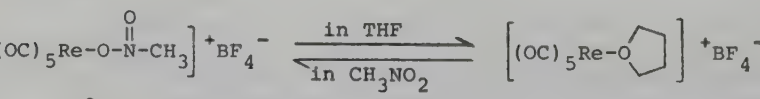
$(OC)_5ReFBF_3$ löst sich sehr gut in $CH_3NO_2$. Beim Fällen mit Dichlormethan oder Diethylether fällt $[(OC)_5Re(O_2NCH_3)]^+BF_4^-$ (8) aus.



8

Im Vergleich zu $CH_3NO_2$ liegt bei 8 eine NO-Streckschwingung bei etwas höherer, die andere bei niedrigerer Frequenz (Tab. 10). Dasselbe wird bei $Br_3Al \cdot O_2NCH_3$ beobachtet, bei $[(OC)_2cpFe(O_2NCH_3)]^+PF_6^-$ erscheinen beide NO-Streckschwingungen bei tieferer Frequenz. Im Gegensatz zu den Komplexen 5 bis 7 gibt $[(OC)_5Re(O_2NCH_3)]^+BF_4^-$ im Hochvakuum langsam das koordinierte Lösungsmittel ab. Der wiederentstehende Ausgangskomplex $(OC)_5ReFBF_3$ läßt sich leicht anhand der $\nu(BF_4)$-Schwingungen nachweisen.

Eine THF-Suspension von 8 reagiert zu $[(OC)_5Re(O(CH_2)_4)]^+BF_4^-$, umgekehrt reagiert eine $CH_3NO_2$-Lösung von $[(OC)_5Re(O(CH_2)_4)]^+BF_4^-$ zu 8.



8 7

Ebenso wie die Solvenskomplexe $\left[(OC)_5ReL\right]^+BF_4^-$ (L=Aceton, THF) ist auch 8 an Luft nicht stabil. Innerhalb weniger Stunden nimmt 8 an Luft Wasser auf und gibt $CH_3NO_2$ vollständig ab. Nach 2-3 Tagen entsteht $(OC)_5ReOHBF_3$.

$$\left[(OC)_5ReL\right]^+BF_4^- \xrightarrow[+\,H_2O\ \ -L]{\text{an Luft}} \left[(OC)_5Re(OH_2)\right]^+BF_4^- \xrightarrow[-HF]{} (OC)_5ReOHBF_3$$

L=Aceton, THF, Nitromethan

Beim Herstellen einer KBr-Tablette von 8 (8 gut verreiben, Druck 200 bar) bilden sich $(OC)_5ReBr$ und $KBF_4$.

Tab. 10

IR-Daten von $\left[(OC)_5Re(O_2NCH_3)\right]^+BF_4^-$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\nu(CO)$ a) | 2175 w 2113 m 2080 s 2056 vs<br>2035 sh 2014 m 1995 sh 1979 s<br>1933 vw | | | |
| $\nu(CO)$ b)e) | 2171 w 2100 vw sh 2065 s 2026 m | | | |
| $\nu(BF_4)$ a) | 1055 vs br | | | |
| $\nu(BF_4)$ b)e) | 1030 s | | | |
| $\nu(NO_2)$ c) | 1576 s 1333 m/s | | | |
| $\delta(NO_2)$ a) | 686 m/s | | | |
| | $CH_3NO_2$ [96] | $Br_3Al\cdot O_2NCH_3$ [96] | $\left[(OC)_2cpFe(O_2NCH_3)\right]PF_6$ [97] | |
| $\nu(NO_2)$ | 1563 vs 1377 s | 1610 vs 1565 sh<br>1310 s | 1538 1342 d) | |
| $\delta(NO_2)$ | 655 vs | 666 vs | | |

a) in Nujol b) in $CH_3NO_2$ c) in Hostaflon

d) in KBr e) in AgCl-Küvetten vermessen; in NaCl-Küvetten entsteht $(OC)_5ReCl$.

## 5. Reaktion von $(OC)_5MnFBF_3$ und $(OC)_5ReFBF_3$ mit Wasser

### 5.1. Literaturübersicht

Die Verbindungen $(OC)_5ReFAsF_5$ und $(OC)_5MnOClO_3$ liefern mit Wasser die Komplexe $[(OC)_5Re(OH_2)]^+AsF_6^-$ [81] bzw. $[(OC)_5Mn(OH_2)]^+ClO_4^-$ [98]. Auch die Tetrafluoroboratokomplexe $[cp(OC)_2LMoFBF_3]$ (L=CO[15], $PR_3$[80]), $[(OC)_3[(H_3C)_3P](H_3CC)CrFBF_3]$ [28] und $[Cl(Ph_3P)_2(OC)HIrFBF_3]$ [95] reagieren mit Wasser zu den Aqua-Verbindungen mit $BF_4^-$ als Gegenion. Von dem Komplex $[(Ph_3P)_2(OC)_2HRu(OH_2)]^+BF_4^-$ wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. [99] Zwischen dem koordinierten Wasser und dem $BF_4^-$-Ion liegen Wasserstoffbrücken vor.

### 5.2. Der instabile Aquakomplex $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$

Festes $(OC)_5ReFBF_3$ reagiert an Luft oder unter Argon, das mit gasförmigem $H_2O$ bzw. $D_2O$ gesättigt ist, rasch zu $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ bzw. $[(OC)_5Re(OD_2)]^+BF_4^-$ ( $\nu$(OD) in Nujol: 2490 s br).
Beide Komplexe sind nicht stabil. Sie geben im Laufe von 1-7 Tagen HF bzw. DF ab und als stabile Endprodukte entstehen die Trifluorohydroxoborato-Komplexe $(OC)_5Re\text{-}OHBF_3$ (**9a**) und $(OC)_5Re\text{-}ODBF_3$ (**9b**). Die Reaktion kann IR-spektroskopisch in Nujol auf AgCl-Platten verfolgt werden. Auf NaCl-Platten reagiert der Aquakomplex langsam zu $(OC)_5ReCl$ und $NaBF_4$.

$$(OC)_5ReFBF_3 + H_2O \xrightarrow{\text{rasch}} [(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^- \xrightarrow[-\,HF]{\text{langsam}} (OC)_5Re\text{-}\overset{H}{\overset{|}{O}}\text{-}BF_3$$

**9a**

Die dreifache Aufspaltung von $\nu_3(T_2)$ des $^{11}BF_4^-$-Ions im IR-Spektrum von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ könnte, wie E.O. Fischer et.al.[28]

bei dem Komplex $[(OC)_3[(H_3C)_3P](H_3CC)Cr(OH_2)]^+BF_4^-$ vermuteten, durch die Erniedrigung der lokalen Symmetrie des $BF_4^-$-Ions auf $C_{2v}$ wegen der Ausbildung zweier Wasserstoffbrücken zwischen den F- und O-Atomen zustande kommen.

Tab. 11

IR-Daten ($cm^{-1}$) von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ in Nujol

| | $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ | $[(OC)_3[(H_3C)_3P](H_3CC)Cr(OH_2)]^+BF_4^-$ [28] |
|---|---|---|
| $\nu$(OH) | 3360 s br | 3435 vs br |
| $\delta$(HOH) | 1630 m br | 1640 m br |
| $\nu(^{11}BF)$ | 1115 s | 1108 m |
| | 1045 s | 1055 m |
| | 990 s | 995 m |

Die Reaktion von $(OC)_5MnFBF_3$ mit Wasser ist komplizierter. An Luft entsteht mit gasförmigem Wasser langsam als Hauptprodukt $(OC)_5MnOHBF_3$, daneben meist aber auch nicht charakterisierte CO-ärmere Mn-Carbonyle. Eine Lösung von $(OC)_5MnFBF_3$ in Wasser ist nicht stabil. Wie bei $(OC)_5ReFBF_3$ tritt Hydrolyse des $BF_4^-$-Ions ein. Im Gegensatz zu M = Re ist für M = Mn der Aquakomplex $[(OC)_5M(OH_2)]^+$ in Wasser unbeständig. Er zerfällt langsam unter Freisetzung von CO, $CO_2$, $HMn(CO)_5$ und nicht charakterisierten CO-ärmeren Mn-carbonylen. Die Aquakomplexe $[(OC)_5M(OH_2)]^+$ gleichen in der Stabilität gegenüber Wasser den Hexacarbonylkationen $[M(CO)_6]^+$ (M=Mn,Re). $[Re(CO)_6]^+$ ist thermodynamisch wasserstabil, $[Mn(CO)_6]^+$ nicht.[100] Der nukleophile Angriff eines $^{18}OH_2$- oder $^{17}OH_2$-Moleküls auf eine CO-Gruppe des $[Re(CO)_6]^+$ ist reversibel und führt nach Protonenwanderung und Wiederabspaltung des Wassers zu $^{18,17}O$-angerei-

cherten $[Re(CO)_6]^+$ [101,102]

$$[Re(CO)_6]^+ + OH_2 \rightleftharpoons [(OC)_5Re-C(=O)OH_2]^+ \quad 101,102)$$

$$[Mn(CO)_6]^+ + OH_2 \longrightarrow [(OC)_5Mn-C(=O)OH_2]^+ \xrightarrow{-H^+} (OC)_5MnH + CO_2 \quad 112b)$$

$$(OC)_5MnFBF_3 + OH_2 \longrightarrow \underset{\text{nicht stabil}}{[(OC)_5Mn(OH_2)]^+BF_4^-} \xrightarrow[-HF]{} (OC)_5MnOHBF_3$$

$+ \quad (OC)_5MnH + CO + CO_2$ + nicht identifizierte Mn-Tricarbonyle.

5.3. Der Trifluorohydroxoboratokomplex $(OC)_5ReOHBF_3$

Wie in 5.2. bzw. 4.4. beschrieben, entsteht $(OC)_5ReOHBF_3$ (9a) in langsamer Reaktion aus festem $(OC)_5ReFBF_3$ bzw. $[(OC)_5ReL]^+BF_4^-$ (L=Nitromethan,Aceton,THF) und gasförmigem Wasser unter HF-Abspaltung. Auch aus einer einigen Stunden alten Lösung von $(OC)_5ReFBF_3$ in Wasser wird $(OC)_5ReOHBF_3$ isoliert.
Das Anion $[BF_3OH]^-$ ist schon lange bekannt.[104] Es entsteht durch langsame Hydrolyse von $BF_4^-$ in wäßriger Lösung.[105] Vor allem im basischen Milieu hydrolysiert das $BF_3OH^-$-Ion rasch weiter unter Bildung von $B(OH)_4^-$ und $F^-$.

$$BF_4^- \xrightarrow[\text{langsam}]{S_N1} BF_3OH^- \xrightarrow[\text{rasch}]{S_N1CB} BF_2(OH)_2^- \xrightarrow[\text{rasch}]{S_N1CB} BF(OH)_3^- \xrightarrow[\text{rasch}]{S_N1CB} B(OH)_4^- \quad 105c)$$

In vielen Salzen tritt $[BF_3OH]^-$ als Gegenion auf.[106] Der Komplex $[cp(ON)_2Cr(OHBPh_3)]$ mit einem koordinierten $[BPh_3OH]^-$-Ion wurde vor kurzem isoliert.[107]

Spektroskopische Eigenschaften von $(OC)_5ReOHBF_3$ (9a) und $(OC)_5ReODBF_3$ (9b)

Die recht scharfe $\nu$(OH)-Bande im IR-Spektrum von 9a liegt bei 3560 $cm^{-1}$, die $\nu$(OD)-Bande von 9b bei 2635 $cm^{-1}$. Die IR-Banden bei 1258 $cm^{-1}$ und 1208 $cm^{-1}$ erscheinen nur im IR-Spektrum von 9a, nicht in 9b. Sie werden deshalb den Deformationsschwingungen $\delta$(BOH) bzw. $\delta$(ReOH) zugeordnet (Tab. 12). Die $\nu$(BF)-IR-Banden von $KBF_3OH$ sind wegen Wasserstoffbrücken sehr breit und unstrukturiert.[108] In 9a,b sind diese Banden gut aufgelöst.

Das $^{19}F$-NMR Spektrum von 9a in Aceton-$d_6$ zeigt, daß die Fluoratome in Lösung äquivalent sind. Durch die Kopplung mit einem $^{11}B$-Atom (I=3/2, 1:1:1:1 Quartett) und einem Proton wird das $^{19}F$-NMR Signal in ein Multiplett mit 8 etwa gleich intensiven Linien aufgespalten. $^{10}B$-Satelliten sind nicht aufgelöst. Mit wesentlich geringerer Intensität ist bei guter Auflösung bei fast gleicher chemischer Verschiebung und mit der gleichen Kopplungskonstanten $^1J(^{19}F-^{11}B)$ = 7,0 Hz ein 1:1:1:1 Quartett zu erkennen. Eine Erklärung für dieses Quartett könnte das Ion $[(OC)_5Re-O-BF_3]^-$ sein, entstanden durch Deprotonierung von 9a (Tab. 13). Versuche, $[(OC)_5Re-O-BF_3]^-$ präparativ in Wasser oder Aceton aus $(OC)_5ReOHBF_3$ und Basen darzustellen, waren erfolglos. Die Basen (z.B. $OH^-$) greifen nukleophil eine Carbonylgruppe an (vgl. Abschnitt 5.4.2).

Im $^{11}B$-NMR Spektrum von 9a tritt bei Protonenentkopplung ein 1:3:3:1 Quartett auf, welches im protonen-gekoppelten Spektrum nochmals in Dubletts mit $^2J(^{11}B-^1H)$ = 0,9 Hz aufspaltet. $BF_4^-$ oder $[(OC)_5Re-O-BF_3]^-$ konnte nicht entdeckt

werden. Das Multiplett im $^1$H-NMR Spektrum von 9a (Abb. 2) läßt sich durch die Kopplung mit drei Fluoratomen und einem Boratom erklären. Bei Zugabe von Wasser wandert es nach höheren Frequenzen. Daß 9a in Aceton-$d_6$ bzw. Aceton nicht als $[(OC)_5Re(Aceton)]^+BF_3OH^-$ vorliegt, zeigt ein Vergleich der $\nu$(CO)-IR-Banden von 9a in Aceton (Tab.12) mit $[(OC)_5Re(Aceton)]^+BF_4^-$ in Aceton (Tab. 8). Die Unterschiede sind zu groß, als daß sie mit dem andersartigen Gegenion erklärt werden könnten.
Für die Koordination des $BF_3OH^-$-Ions an das Rheniumatom über das Sauerstoff- und nicht über das Fluoratom spricht folgendes:

1. Die Gruppierung M-$FBF_3$ ist sehr hydrolyseempfindlich, 9 dagegen reagiert nicht mit Wasserdampf.
2. $(OC)_5ReFBF_3$ reagiert in Aceton zu dem Komplex $[(OC)_5Re(Aceton)]^+BF_4^-$, der durch Abziehen des überschüssigen Acetons isoliert werden kann. $(OC)_5ReOHBF_3$ wird nach Lösen in Aceton unverändert wiedergewonnen.

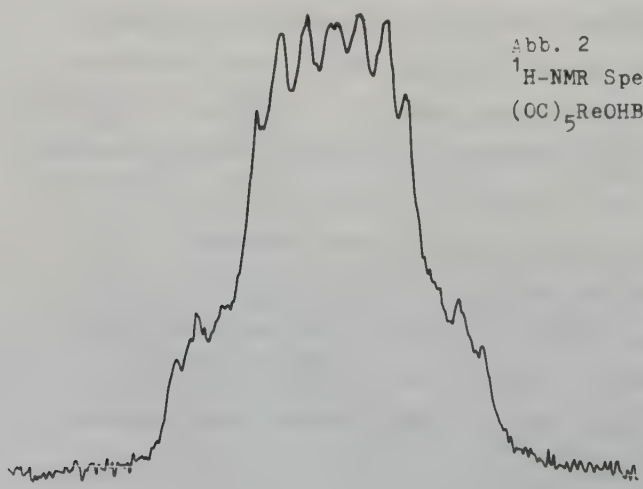


Abb. 2
$^1$H-NMR Spektrum (80 MHz) von $(OC)_5ReOHBF_3$ in Aceton-$d_6$

Tab. 12

IR-Daten ($cm^{-1}$) von $(OC)_5ReOHBF_3$ und $(OC)_5ReODBF_3$ in Nujol

| | $(OC)_5ReOHBF_3$ | $(OC)_5ReODBF_3$ | $Na(K)BF_3OH$ [108-110] |
|---|---|---|---|
| ν(OH,OD) | 3560s | 2635s | 3620 |
| ν(CO) | 2170w 2107w 2086m | 2169w 2107w 2086m | |
| | 2049vs 1998s 1954w | 2049vs 1998s 1954w | |
| δ(B,Re-OH) | 1258s 1208m | - | 1150-1180 |
| ν($^{11}$B-F,O) | 1082s 968s | 1084s 992s | 1000 sehr breit |
| ν($^{10}$B-F,O) | 1128m 1000m | 1128m 1027m | |
| ν(BF) | 774m/w | 749w | 767 |
| ν(CO) [a] | 2164w 2095w 2051vs | 2164w 2095w 2050vs | |
| | 1996s | 1995s | |
| ν(CO) [b] | 2166w 2095w sh | | |
| | 2000s 2053vs | | |

[a] in Aceton [b] in Acetonitril

Tab. 13

NMR-Daten von $(OC)_5ReOHBF_3$ in Aceton-$d_6$. Standards: $^{19}$F-NMR $CFCl_3$ extern, $^{11}$B-NMR $BF_3 \cdot OEt_2$ extern, $^1$H-NMR TMS intern. δ in ppm, J in Hz.

| | $^{19}$F-NMR | $^{11}$B-NMR | $^1$H-NMR |
|---|---|---|---|
| $(OC)_5ReOHBF_3$ | δ -148,54m | δ 4,81dq | δ 5,28m bzw. 3,72m [a] |
| | J($^{19}$F-$^{11}$B) 7,0 | J($^{19}$F-$^{11}$B) 7,1 | J($^{19}$F-$^1$H) 3,5 |
| | J($^{19}$F-$^1$H) 3,6 | J($^{11}$B-$^1$H) 0,9 | J($^{11}$B-$^1$H) 1 |
| $(OC)_5ReOBF_3^-$ (?) | δ -148,64q | | |
| | J($^{19}$F-$^{11}$B) 7,0 | | |
| $NaBF_3OH$ [111] in $H_2O$ | J($^{19}$F-$^{11}$B) 14,4 | | |

[a] in $CD_3CN$

## 5.4. Verhalten von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ gegenüber wäßriger Base

### 5.4.1. Darstellung von $[(OC)_4ReCOOH]_n$ (10a) und $[(OC)_4ReCOOD]_n$ (10b)

Löst man $(OC)_5ReFBF_3$ oder $(OC)_5ReOHBF_3$ in Wasser und setzt den entstehenden Aquakomplex $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ mit einem Mol-äquivalent wäßriger Natronlauge um, so fällt ein farbloses Produkt der analytischen Zusammensetzung "$(OC)_5ReOH$" (10a) aus. Dieser Komplex entsteht auch, wenn statt Natronlauge die alkalisch reagierenden wäßrigen Lösungen von Kaliumcyanid, Natriumazid oder Natriumacetat verwendet werden. In geringen Ausbeuten bildet er sich mit konzentrierten Natriumfluorid- oder Kaliumcyanatlösungen. Bei der Umsetzung von $(OC)_5ReFBF_3$ mit NaOD in $D_2O$ entsteht die deuterierte Verbindung "$(OC)_5ReOD$" (10b).

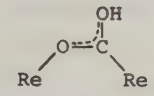
Die Reaktion von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ (aus $(OC)_5ReFBF_3$) in Wasser mit 0,1 m Natronlauge wurde auch potentiometrisch verfolgt. Aus dem pH-Wert bei Halbtitration ergibt sich ein $pK_s$-Wert des Aqua-Komplexes von ungefähr 4,3. Die Säurestärke von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ ist also mit der von Essigsäure vergleichbar. Für 1 Mol $(OC)_5ReFBF_3$ wurde im Äquivalenzpunkt 1,03 Mol NaOH verbraucht.

### 5.4.2. Spektroskopische Eigenschaften von 10a und 10b

Die IR-Spektren von 10a und 10b beweisen, daß es sich bei diesen Komplexen nicht um Pentacarbonylrhenium-hydroxid handelt, das durch Deprotonierung des Aqualiganden von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ entstehen könnte.

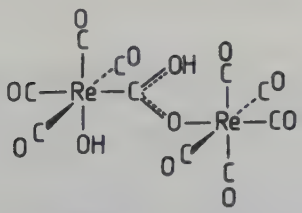
Die starken IR-Banden bei 1458 $cm^{-1}$, 1180 $cm^{-1}$ und 1165 $cm^{-1}$ treten bei 10a und in 10b auf (Tab.14) und sind daher keine

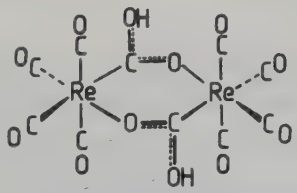
Deformationsschwingungen $\delta$(ReOH). Sie werden dem Strukturelement

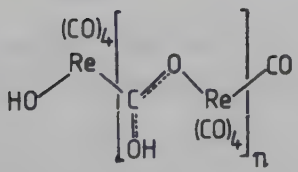



zugeordnet. Diese Carboxygruppe entsteht durch die seit langem bekannte Basenreaktion [112] des Metallcarbonyls, d.h. durch nukleophilen Angriff des Hydroxid-Ions an einem Kohlenmonoxid-Liganden. 10a zeigt zwei breite $\nu$(OH)-Banden bei 3270 $cm^{-1}$ und 2900-2850 $cm^{-1}$. Die bei tiefer Frequenz liegende $\nu$(OH)-Schwingung ist auch typisch für organische Carbonsäuren (starke H-Brücken). Die sofort nach dem Lösen von 10a aufgenommenen IR-Spektren zeigen, daß kein Pentacarbonyl vorliegt (Tab.14). Da sich 10 in Lösung umlagert, konnte keine Molmassenbestimmung durchgeführt werden. Die Ergebnisse schwankten je nach Alter der Lösung. Das Massenspektrum (EI) von 10a zeigt, daß ab ca. 60°C CO, über 200°C $CO_2$ abgespalten werden. Rheniumhaltige Bruchstücke traten nicht auf.

10a wird am besten als $[(OC)_4ReCOOH]_n$ formuliert. n ist nicht bekannt. Für n=2 werden zwei Strukturen vorgeschlagen, ebenso ein Strukturprinzip für Oligomere, das auch einem der beiden Dimeren zugrunde liegt:







Strukturvorschläge für 10a

Tab. 14

IR-Daten von 10a und 10b in Nujol/Hostaflon

| | $[(OC)_4ReCOOH]_n$ 10a | | | $[(OC)_4ReCOOD]_n$ 10b | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ν(OH) | 3270m br | 2900-2850m br | | | | |
| ν(CO) | 2145m | 2098m | 2072m | wie bei 10a | | |
| | 2035sh | 2022vs | 1995vs | | | |
| | 1983vs | 1965vs | 1905vs | | | |
| | 1870vw sh | | | | | |
| ν(CO) a) | 2145w | 2091m/w | 2038vs | | | |
| | 1980s | 1933m | 1892vw | | | |
| $\nu(CO_2)$ | 1458s | 1180s | 1165sh | 1463s | 1180s | 1160m |

a) in Aceton, sofort nach dem Lösen vermessen.

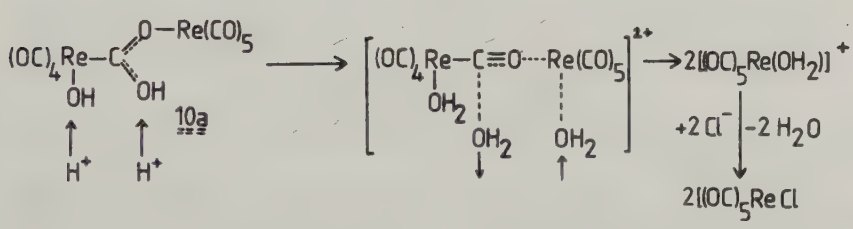
5.4.3. Chemische Eigenschaften von 10a und 10b

10a ist bei Raumtemperatur in Wasser unlöslich, löst sich aber in verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Natronlauge. Durch Zugabe der äquivalenten Menge Base zur sauren Lösung oder Zugabe von Schwefelsäure zu einer frisch hergestellten Lösung von 10a in Natronlauge läßt sich der ursprüngliche Komplex 10a wieder fällen.

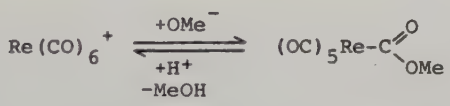
$$[(OC)_5Re(OH_2)]^+ \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{10a}}{[(OC)_4ReCOOH]_n} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{langsame Zersetzung}}{[(OC)_4ReCOO^-]_n}$$

Die basische Lösung von 10a zersetzt sich langsam unter Gasentwicklung wahrscheinlich unter Bildung von Tricarbonylen. In Salzsäure reagiert 10a in 82% Ausbeute zu unlöslichem $(OC)_5ReCl$.

Das zeigt, daß die Pentacarbonyleinheit in 10a noch potentiell vorliegt. Die vorgeschlagenen Strukturen 10a stehen damit im Einklang.




Ähnlich wie $[(OC)_5Re(OH_2)]^+/OH^-$ verhält sich auch das System $[Re(CO)_6]^+/OMe^-$ [113].




Schon früher wurde über die reversible Addition von Alkoholat an Carbonyl-Metallkationen berichtet.[112b]
Umsetzung von $(OC)_5ReFBF_3$ in MeOH mit einem Moläquivalent $Na^+MeO^-$ bei -40°C ergab ein temperaturempfindliches Substanzgemisch, das nicht aufgeklärt werden konnte.

Thermolyse von 10a, 10b

Bei der Thermolyse von festem 10a bzw. 10b bei 130°C entsteht CO, die in der Literatur bereits beschriebenen Verbindungen $[(OC)_3ReOH]_4$ bzw. $[(OC)_3ReOD]_4$ [114] sowie sehr wenig $Re_2(CO)_{10}$. Die 4 Rheniumatome und die 4 Sauerstoffatome der $OH^-$-Ionen von $[(OC)_3ReOH]_4$ bilden einen verzerrten Würfel, die $OH^-$-Ionen

sind jeweils an 3 Rheniumatome gebunden. Auch beim ein- bis zweitägigem Rückflußkochen von 10a oder $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ in Wasser bildet sich $[(OC)_3ReOH]_4$.

Gefundene spektroskopische Daten von $[(OC)_3ReOH]_4$:

$^1$H-NMR in Aceton-$d_6$: $\delta$ = 6,56 ppm, s (Lage abhängig vom Wassergehalt des Lösungsmittels).

IR, $\nu$(OH) in KBr: 3560s 3545s; $\nu$(CO) in THF: 2027s 2017vw 1921vs 1875vw.

Die beiden sehr schwachen $\nu$(CO)-Banden von $[(OC)_3ReOH]_4$ in THF bei 2017 und 1875 $cm^{-1}$ sind in der Literatur nicht angegeben. Bei ihnen handelt es sich wahrscheinlich um $^{13}$C-O Valenzschwingungen.

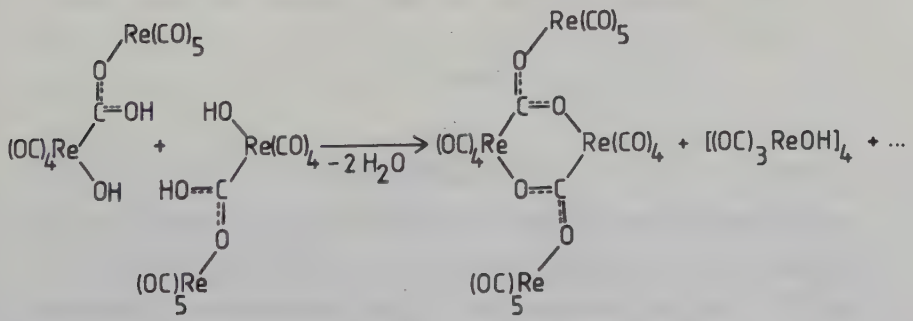
Literatur

Die Verbindung $(OC)_5MnOH$ wird in der Literatur erwähnt [115], ist aber nicht gesichert. Die Pentacarbonylhydroxide $[(OC)_5CrOH]^-$ und $[(OC)_5WOH]^-$ sind bekannt [116]. Komplexe mit einer Carboxylgruppe M-COOH werden als Zwischenstufen erwähnt[100,117]. Sie sind auch isoliert worden, wie z.B. $[Cl(Et_3P)_2Pt\text{-}COOH]$ [118] aus $[Cl(Et_3P)_2Pt\text{-}CO]^+$ und $H_2O$ oder der Komplex $[(cp)(ON)(OC)Re\text{-}COOH]$[127]. Solche Komplexe werden auch im Zusammenhang mit der Katalyse des Wassergas-Gleichgewichts $CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$ viel diskutiert[118].

5.5. Bildung des $\mu_3$-$CO_2$ Komplexes $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$ (11)

$[(OC)_4ReCOOH]_n$ (10a) ist, wie bereits erwähnt, in Lösung nicht stabil. In THF wandelt sich 10a unter Wasserabspaltung in $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$ (11) um. $^1$H-NMR spektroskopisch kann in einer THF-$d_8$ Lösung von 10a das Anwachsen eines verbreiterten Signals bei $\delta$ = 2,7 ppm beobachtet werden, das dem Wasser zugeordnet wird.

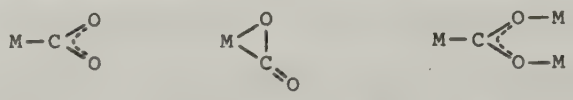
Seine Lage ist etwas konzentrationsabhängig. In $CH_2Cl_2$ oder Aceton erfolgt die Umlagerung **10a** ⟶ **11** rascher als in THF. Aus einer nur ca. 10 min alten Aceton- oder $CH_2Cl_2$-Lösung kann **10a** nicht mehr wiedergewonnen werden. Aus einer ebenso alten THF-Lösung wird nach Abziehen des THF ein Gemisch von **10a** und **11** isoliert. Die beiden Verbindungen lassen sich anhand der $\nu(CO_2)$-IR-Banden in KBr gut unterscheiden. In einer nicht zu verdünnten Methanol-Lösung von **10a** beobachtet man langsame CO-Gasentwicklung. Die $^1$H-NMR-Daten ($\delta$ = 5,04 ppm,s, in [d$^6$]-Aceton) des entstehenden Gemisches deuten darauf hin, daß unter anderem der bekannte Komplex $[(OC)_3ReOCH_3]_4$ [114b)] entsteht. Diese Verbindung wurde hier nicht rein isoliert. Als Lösungsmittel für die präparative Nutzung der Umlagerung **10a** ⟶ **11** wurde Aceton gewählt. **11** löst sich nur mäßig in Aceton. Zwei weitere mitentstehende Nebenprodukte, $[(OC)_3ReOH]_4$ [114)] und ein weiterer, wahrscheinlich ebenfalls $CO_2$-verbrückter Komplex (siehe exp. Teil) lösen sich sehr gut in Aceton und lassen sich daher leicht abtrennen.




**10a** **11**

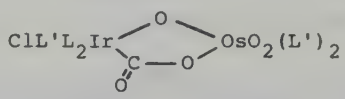
5.5.1. Literaturübersicht von $CO_2$-Komplexen

Röntgenstrukturanalytisch charakterisierte $CO_2$-Komplexe gibt es nur wenige. Sie sind in einem Review zusammengefaßt.[119] Vor kurzem kam ein Rhodium-$CO_2$ Komplex hinzu.[120] Folgende Koordinationsarten von $CO_2$ am Metall sind durch Röntgenstrukturanalyse gesichert:



$\eta^1$-$CO_2$ $\eta^2$-$CO_2$ $\eta^3$-$CO_2$

Zu den $\eta^1$-$CO_2$ Komplexen gehören $[(n\text{-Pr-salen})Co(CO_2)K(THF)]$ [121] und $[[C_6H_4(AsMe_2)_2]_2ClRh(CO_2)]$ [120]. Den Co-$CO_2$ Komplex kann man auch dem $\eta^3$-$CO_2$ Typ zuordnen, da beide Sauerstoffatome des $CO_2$-Liganden mit $K^+$-Ionen wechselwirken. $[[(cyclohexyl)_3P]_2Ni(CO_2)]$ [122] und $[(\pi\text{-}C_5H_4Me)_2Nb(CO_2)(CH_2SiMe_3)]$ [123] gehören zum $\eta^2$-$CO_2$ Typ, $[HOs_3(CO)_{10}(CO_2)Os_6(CO)_{17}]^-[(Ph_3P)_2N]^+$ [124] und $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$ [125] zum $\eta^3$-$CO_2$ Typ. $CO_2$ kann reversibel [121,122] oder irreversibel [123-125] am Metall gebunden sein. Eine andere Art von $\eta^2$-$CO_2$ Koordination liegt in dem Komplex



(L = $PPh_3$, L' = 4-(tert-butyl)pyridin)[126] vor. Ein Reaktionsprodukt dieses Komplexes wurde durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Auch aus IR-Daten wurde auf $CO_2$-Koordination geschlossen[119]. Bei der Umsetzung von $CO_2$ mit Übergangsmetallkomplexen treten $CO_2$-Komplexe auch als Zwischenstufen auf. Bei der Weiterreaktion können freies $CO_3^{2-}$ [128,129] oder Carbonat- bzw. Hydrogencarbonatkomplexe[130,131] entstehen, $CO_2$ kann in Metall-Al-

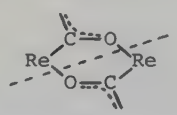
kyl-Bindungen insertieren[132] und zwei $CO_2$-Moleküle können am Metall Kopf-Schwanz-[133] oder Kopf-Kopf-Dimerisierung[134] (zum Oxalat) eingehen.

Bei den analogen $CS_2$-Komplexen sind eine ganze Reihe von Koordinationsarten bekannt[135,136]. Auch $\mu_3$-$CS_2$ Verbindungen sind vor kurzem beschrieben worden.[137,138]

5.5.2. Spektroskopische Eigenschaften von $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$

Da $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$ (**11**) aus Penta- und Tetracarbonyl-Einheiten besteht, erwartet man mindestens 7 $\nu$(CO)-Schwingungen (Tab.15). Ein Vergleich mit den IR-Spektren von $(OC)_5ReOCHO$ und ähnlichen Verbindungen zeigt, daß die IR-Banden bei 2148m,2088m, 2039vs und 1983s der $[-O-Re(CO)_5]$-Einheit von **11** zugeordnet werden können. Die $\nu(CO_2)$-Valenzschwingungen des Strukturelements $Re-C\begin{smallmatrix}O-Re\\O-Re\end{smallmatrix}$ absorbieren bei 1379s, 1294m und 1259w $cm^{-1}$. Die $\eta^1$- und $\eta^2$-$CO_2$ Komplexe[120-123], auch die Verbindung $[(n\text{-}Pr\text{-}salen)Co(CO_2)K(THF)]$, die daher eher dem $\eta^1$-$CO_2$ Typ zuzurechnen ist, zeigen alle eine $\nu(CO_2)$-Valenzschwingung bei 1610 bis 1740 $cm^{-1}$. Bei den $\eta^2$-$CO_2$ Komplexen liegt diese Bande bei höheren Frequenzen als bei den $\eta^1$-$CO_2$ Komplexen (Tab.15).

Im Massenspektrum von **11** (140°C) wird mit der höchsten Masse das Fragment $[Re_2(CO)_{10}O]^+$ (= $[(OC)_5Re-C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}Re(CO)_4]^+$?) gefunden. Dieses entsteht durch Spaltung des Sechsrings:



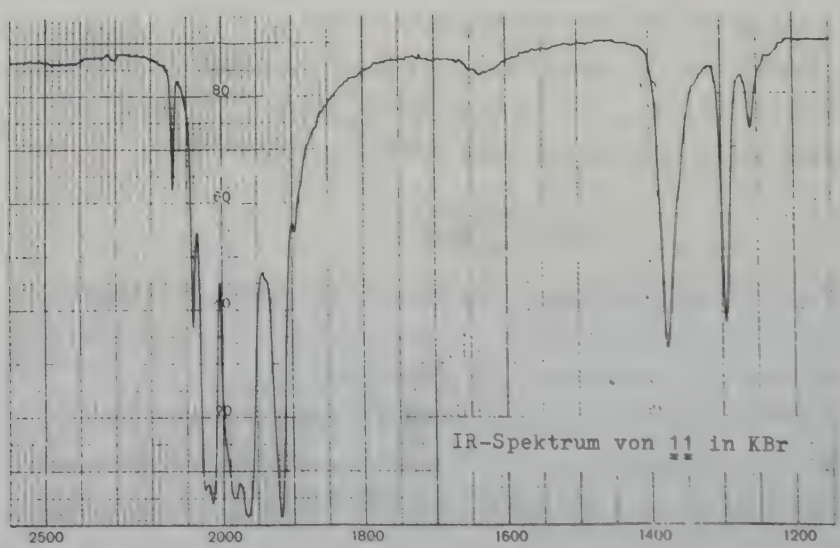

Weitere massenspektrometrische Daten sind in Tab. 16 angegeben.

Tab. 15

IR-Daten von $[(OC)_5Re(\eta^3\text{-}CO_2)Re(CO)_4]_2$ (**11**) und einigen $CO_2$-Vergleichskomplexen

| | | |
|---|---|---|
| $[(OC)_5Re(\eta^3\text{-}CO_2)Re(CO)_4]_2$ | $\nu(CO)$ a) | 2148m 2088m 2039vs 1992sh 1983s 1965sh 1936s 1900vw sh 1891w |
| | $\nu(CO)$ b) | 2147m 2088m 2084sh 2054s 2033s 1987s 1968s 1921s 1898w |
| | $\nu(CO_2)$ b) | 1379s 1294m 1259w |
| $[HOs_3(CO)_{10}(\eta^3\text{-}CO_2)Os_6(CO)_{17}]^-$ 124a) | $\nu(CO_2)$ c) | 1270 |
| $[[C_6H_4(AsMe_2)_2]_2ClRh(\eta^1\text{-}CO_2)]$ 120) | " | 1610s 1210s |
| $[(n\text{-}Pr\text{-}salen)Co(\eta^1\text{-}CO_2)K(THF)]$ 121) | " | 1650s 1280m/s 1215s |
| $[(\pi\text{-}C_5H_4Me)_2Nb(\eta^2\text{-}CO_2)(CH_2SiMe_3)]$ 123) | " | 1695 |
| $[(PcY_3)_2Ni(\eta^2\text{-}CO_2)]$ 122a) | " | 1740vs 1698vw 1150s |

a) in THF b) in KBr c) in Nujol




IR-Spektrum von **11** in KBr

Tab. 16

MS-Daten von 11 (EI,70eV,140°C)

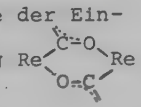
Bemerkung: Die Re- bzw. $Re_2$-Fragmente besitzen Isotopenmuster mit folgender Intensitätsverteilung: (m/e):(m/e+2)=38:62 bzw. für $Re_2$ (m/e):(m/e+2):(m/e+4)=14:47:39.

In der folgenden Tabelle ist jeweils nur der intensivste Isotopenpeak angegeben. ($1eV=1{,}602\cdot10^{-19}J$).

| n | $Re_2(CO)_nO$ | | $Re_2(CO)_n$ | | $Re(CO)_nO$ | | $Re(CO)_n$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | m/e | Intens. | m/e | Intens. | m/e | Intens. | m/e | Intens. |
| 0 | 388 | 18 | 372 | 6 | | | 187 | 23 |
| 1 | 416 | 15 | 400 | 2 | | | 215 | 10 |
| 2 | 444 | 16 | 428 | 3 | | | 243 | 20 |
| 3 | 472 | 17 | 456 | 3 | 287 | 0,6 | 271 | 48 |
| 4 | 500 | 16 | 484 | 5 | | | 299 | 51 |
| 5 | 528 | 18 | 512 | 6 | | | 327 | 100 |
| 6 | 556 | 21 | 540 | 17 | 371 | 0,8 | 355 | 47 |
| 7 | 584 | 0,9 | 568 | 10 | | | | |
| 8 | 612 | 10 | 596 | 4 | | | | |
| 9 | 640 | 7 | 624 | 22 | | | | |
| 10 | 668 | 11 | 652 | 0,4 | | | | |

5.5.3. Röntgenstrukturanalyse von $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$

Die von Dr. U. Nagel und M. Steimann durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse ergab für 11 ein vierkerniges Gerüst mit zwei $\eta^3$-$CO_2$ Brücken. An jedes Atom der beiden $\eta^3$-$CO_2$-Liganden ist ein Rheniumatom mit Edelgaselektronen-Konfiguration gebunden (Abb.3). Eine $\eta^3$-COOH Gruppe wurde in dem Komplex $Re_3(CO)_{14}COOH$[139] gefunden; er enthält also das Strukturelement Re-C(O-Re)(O-Re)(H) .

Wie bei dieser Verbindung befinden sich in 11 die Atome der Einheit $ReCO_2$ in einer Ebene. Selbst der gesamte Sechsring  in $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$ ist nahezu planar.

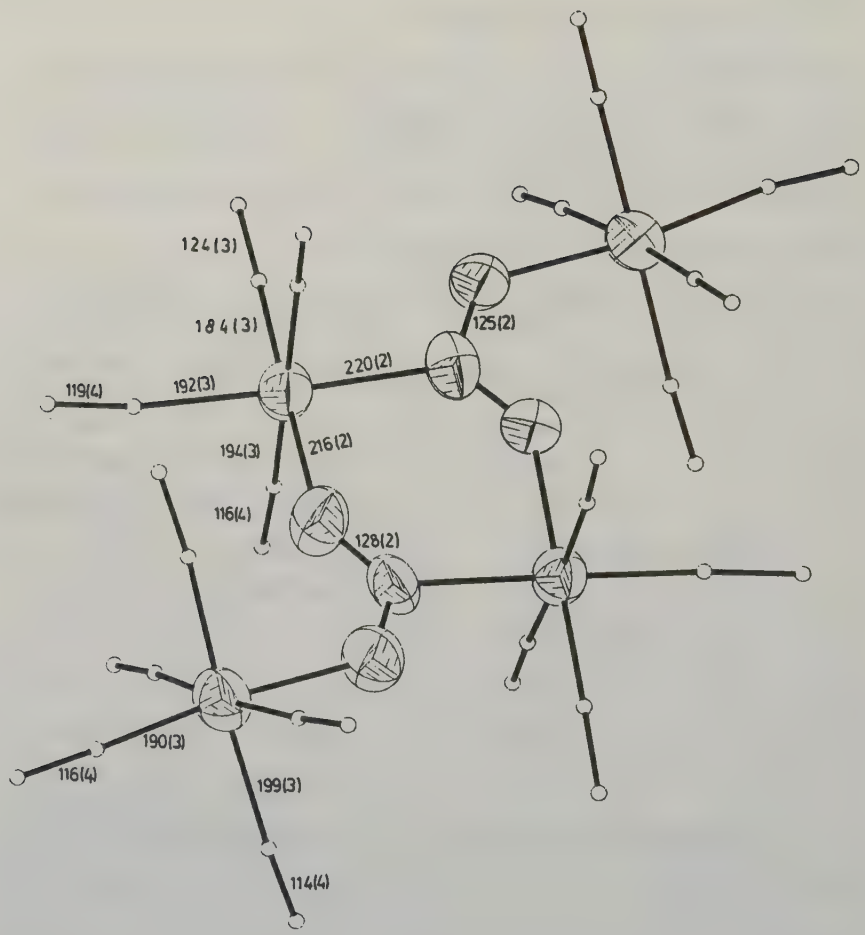
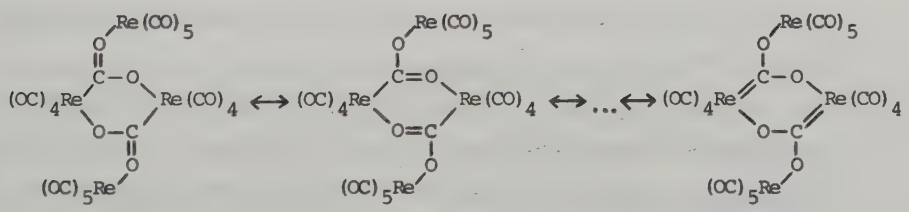



Abb.3. Molekülstruktur des Komplexes 11 im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Carbonylgruppen sind schematisch dargestellt, die angegebenen Bindungslängen (pm) Mittelwerte für jeweils äquivalente Bindungen.

Der Abstand Re—$CO_2$ in 11 beträgt 220 pm, der entsprechende Re—C Abstand im Strukturelement Re-C(O-Re)(O-Re)(H) von $Re_3(CO)_{14}COOH$[139] 213,4 pm.

Der Re=C Abstand in einer Reihe von Re-carbonyl-carben-Komplexen (=C(OR)($SiPh_3$) als Carbenligand) variiert von 210 bis 185pm.[140,141] Als typischen Re—C Einfachbindungsabstand in $(OC)_5$Re-$CH_3$ findet man 230,8 pm [142]. Der Vergleich mit 11 zeigt, daß der Re-$CO_2$ Bindung in 11 etwas Doppelbindungscharakter zukommt. Zwar ist bekannt, daß Einfachbindungsabstände zu $sp^2$-C-Atomen etwas kürzer sind als zu $sp^3$-C-Atomen (z.B. Abstand $sp^2$-C—$sp^3$-C < $sp^3$-C—$sp^3$-C), aber die große Re-C Abstandsdifferenz von 10,8 pm zwischen 11 ($sp^2$-C) und $(OC)_5ReCH_3$ ($sp^3$-C) kann damit nicht erklärt werden. Die Carben-Grenzstruktur von 11 darf also nicht vernachlässigt werden, spielt aber im Vergleich zu den Grenzstrukturen mit C=O-Doppelbindungen keine große Rolle.



11

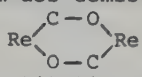
Die größere Bedeutung der Grenzstrukturen mit C=O -Doppelbindungen geht auch aus den kurzen C-O Abständen der $CO_2$-Einheit von 11 hervor. Der C-O Abstand im Ring beträgt 128 pm, außerhalb des Rings 125 pm. Etwas kürzere C-O Abstände findet man in den $\eta^1$- und $\eta^2$-$CO_2$ Komplexen, besonders bei $[(Pcy_3)_2Ni(\eta^2\text{-}CO_2)]$.

| | C-O Abstände von $\eta$-$CO_2$ in pm | |
|---|---|---|
| $[(OC)_5Re(\eta^3\text{-}CO_2)Re(CO)_4]_2$ (11) | 125 b) | 128 a) |
| $[HOs_3(CO)_{10}(\eta^3\text{-}CO_2)Os_6(CO)_{17}]^-$ 124a) | 128 a) | 132 a) |
| $[(\pi\text{-}C_5H_4Me)_2Nb(\eta^2\text{-}CO_2)(CH_2SiMe_3)]$ 123) | 121,6 | 128,3 c) |
| $[(PcY_3)_2Ni(\eta^2\text{-}CO_2)]$ 122a) | 117 | 122 c) |
| $[(diars)_2ClRh(\eta^1\text{-}CO_2)]$ 120) | 120 | 125 |
| $[(n\text{-}Pr\text{-}salen)Co(\eta^1\text{-}CO_2)K(THF)]$ 121a) | 122 | 124 |
| $[Re_3(CO)_{14}(\eta^3\text{-}COOH)]$ 139) | 128,5 a) | 129,4 b) |
| Freies $CO_2$ 122a) | 116 | |

a) im Ring b) außerhalb des Rings c) an das Metall koordinierte C-O Bindung des $CO_2$

Die C-O Abstände der $CO_2$-Gruppe entsprechen denen im Carboxylat-Anion, so daß 11 als Metallacarboxylat aufgefaßt werden kann.

Es wurde versucht, den Sechsring in 11 reduktiv mit Natriumamalgam zu spalten. Dabei wurden die $Re(CO)_5$-Gruppen als $[Re(CO)_5]^-$ abgespalten.

Bei der Umsetzung von 11 mit 2 Mol $PPh_3$ in THF (1d) entstehen, wie Dünnschichtchromatogramme zeigen, mindestens 5 neue Produkte. Aus dem IR-Spektrum des Gemisches folgt, daß $PPh_3$ eingebaut wird und der Sechsring  erhalten bleibt. Als Hauptreaktion findet nur Substitution der CO-Gruppen durch $PPh_3$ statt. Offensichtlich ist der Sechsring recht stabil.

## 6. Reaktionen von $(OC)_5ReFBF_3$ mit einfachen und komplexen Anionen in wäßriger Lösung

$(OC)_5ReFBF_3$ oder $(OC)_5ReOHBF_3$ lösen sich in Wasser unter Bildung von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$. Dieses Aquakation ist in Wasser auch an Luft

viele Tage stabil. Die Hydrolyse von $BF_4^-$ bzw. $BF_3OH^-$ stört nicht. Keines der Hydrolyseprodukte reagiert mit dem Aqua-Komplex. Der Wasser-Ligand läßt sich durch viele Anionen substituieren. Ein Vorteil des Lösungsmittels Wasser ist, daß das neutrale Monosubstitutionsprodukt ausfällt und somit keine Mehrfachsubstitution stattfinden kann.

$$[(OC)_5Re(OH_2)]^+ + X^- \longrightarrow (OC)_5ReX + H_2O$$

Mit den sehr harten Anionen $X^- = SO_4^{2-}$, $SeO_4^{2-}$, $H_2PO_4^-$, $ClO_4^-$ erfolgt keine Reaktion. $MnO_4^-$ wird zu $MnO_2$ unter Freisetzung von CO und $CO_2$ reduziert. In Wasser basisch reagierende Anionen bilden mit $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ den Komplex $[(OC)_4ReCOOH]_n$ (siehe 5.4.1). Da $[(OC)_5Mn(OH_2)]^+$ [98] in Wasser langsam zersetzt wird, kann der Mangan-Aqua-Komplex nur mit rasch reagierenden Anionen (z.B. $Cl^-$,$Br^-$,$I^-$) in Wasser umgesetzt werden. Selbst dann sind die Ausbeuten niedrig.

6.1. <u>Umsetzung mit Halogeniden und Pseudohalogeniden</u> [153]

$(OC)_5ReFBF_3$ reagiert in wäßriger Lösung mit $Cl^-$,$Br^-$,$I^-$,$OCN^-$ zu den bekannten Komplexen $(OC)_5ReHal$ (Hal = Cl[143,144],Br[143,144], I[143,144]) und $(OC)_5Re\text{-}N{=}C{=}O$ [146]. $(OC)_5Re\text{-}NCO$ wurde aus $[Re(CO)_6]^+$ und $N_3^-$ dargestellt[146]. Mit $SCN^-$ reagiert $[Re(CO)_6]^+$ nicht[146]. $SCN^-$ und $SeCN^-$ setzen sich mit $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ in Wasser zu den S- bzw. Se-gebundenen Komplexen $(OC)_5Re\text{-}SCN$ (**12**) und $(OC)_5Re\text{-}SeCN$ (**13**) um. Die weiche Lewissäure "$[(OC)_5Re]^+$" reagiert mit dem weichen Schwefel- bzw. Selenatom und nicht mit dem härteren Stickstoffatom dieser ambidenten Anionen. Die Art der Koordination der beiden Pseudohalogenide geht aus den IR-Spektren hervor (Tab.17).

Als Zuordnungshilfe kann folgende Tabelle herangezogen werden:

| | $\nu$(CN) [147] | $\nu$(CS) [148] | | $\nu$(CN) [149] | $\nu$(CSe) [$cm^{-1}$] |
|---|---|---|---|---|---|
| M-SCN | 2120-2080 | 720-690 | M-SeCN | >2100 | < 558 |
| M-NCS | 2080-2040 | 860-780 | M-NCSe | ⩽2100 | >558 |
| $(OC)_5Re$-SCN | 2119[a] 2132[b] | 687[a] | $(OC)_5Re$-SeCN | 2122[a] | 2133[b] 510[a] ? |

[a] in KBr [b] in $CCl_4$

Das Kriterium der Lage der $\nu$(CN)-Schwingung zur Ermittlung der Koordinationsart gilt nicht als völlig sicher. Besser eignet sich hierzu die allerdings nur schwache $\nu$(CSe)-Schwingung,[150] falls eine Zuordnung möglich ist. Von dem Komplex $(OC)_5MnSCN$[151] (aus $(OC)_5Mn^-$ und ClSCN) wird berichtet, daß er im festen Zustand als S-gebundenes Isomeres vorliegt, in Acetonitril-Lösung dagegen als N-gebundenes Isomeres. In anderen Lösungsmitteln stellen sich Gleichgewichte zwischen beiden Formen ein.[151] Bei $(OC)_5ReSCN$ und $(OC)_5ReSeCN$ konnte IR-spektroskopisch in Lösungsmitteln wie Acetonitril, Aceton oder Dichlormethan (nach 2-3 h) keine solche Umlagerung beobachtet werden.

Da die Umgebung der N-Atome in $(OC)_5ReSCN$ und $(OC)_5ReSeCN$ sehr symmetrisch ist und auch keine Kopplungen aufzulösen sind, kann die $^{14}N$-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der beiden Komplexe herangezogen werden. Folgende, ungefähre Bereiche gelten für $\delta(^{14}N)$ in ppm bei Metall-Komplexen mit $SCN^-$ und $SeCN^-$ als Liganden:[152]

| | M-SCN | M-NCS | M-SeCN | M-NCSe |
|---|---|---|---|---|
| $\delta(^{14}N)$ bezogen auf $CH_3NO_2$ | -120 bis -200 | -210 bis -350 | -110 bis -220 | -260 bis -3 |

Tab. 17

IR-Daten ($cm^{-1}$) von $(OC)_5ReSCN$ und $(OC)_5ReSeCN$

| | $(OC)_5ReSCN$ | $(OC)_5ReSeCN$ |
|---|---|---|
| $\nu(CO)$ a) | 2155w 2090w 2052s 2003m | 2150w 2086w 2047s 2002m |
| $\nu(CN)$ a) | 2132w/m | 2133w |
| $\nu(CO)$ b) | 2157w 2090vw 2052s 2008m | 2153w 2086vw 2048s 2007m |
| $\nu(CN)$ b) | 2127w/m | 2131w |
| $\nu(CO)$ c) | 2159w 2090vw sh 2048s 2009m | 2154w 2085vw sh 2046s 2008m |
| $\nu(CN)$ c) | 2124 w/m | 2127w |
| $\nu(CO)$ d) | 2156w 2085w sh 2055m sh 2028vs 1998s | 2151m 2080w sh 2045s sh 2023vs 2003s 1968w sh |
| $\nu(CN)$ d) | 2119w/m | 2122m |
| $\nu(CS)$ d) | 687vw | |

a) in $CCl_4$ b) in $CH_2Cl_2$ c) in $CH_3CN$ d) in KBr

Tab. 18

$^{14}N$-NMR Daten von $(OC)_5ReSCN$ und $(OC)_5ReSeCN$ in Aceton/Aceton-$d_6$. Standard ist $CH_3NO_2$ (extern).

| | $(OC)_5ReSCN$ | $(OC)_5ReNCS$ | $(OC)_5ReSeCN$ |
|---|---|---|---|
| $\delta(^{14}N)$ [ppm] | -133,5 | -306 | -111 |
| Halbwertsbreite des Signals [Hz] | 330 | 50 | 360 |
| Integration | 92% | 8% | |

Für $(OC)_5ReSeCN$ in Aceton wird im $^{14}N$-NMR Spektrum ein einziges breites Signal bei -111 ppm gefunden. Die Lage dieses Signals bestätigt die Bindung des $SeCN^-$-Ions über das Se-Atom an das Metall. In einer Aceton-Lösung von $(OC)_5ReSCN$ liegen beide Isomere vor, zu 92% das S-gebundene Isomere und zu 8% das N-gebundene Isomere (Tab.18). Im IR-Spektrum der Aceton- oder Acetonitril-Lösung von $(OC)_5ReSCN$ gibt es keine Anzeichen für das Auftreten von zwei Isomeren. Festes 12 besteht aus dem S-gebundenen Isomeren.

$$[(OC)_5Re(OH_2)]^+ + SCN^- \xrightarrow[-H_2O]{} (OC)_5Re\text{-}S\text{-}C{\equiv}N \underset{}{\overset{\text{Aceton}}{\rightleftharpoons}} (OC)_5Re\text{-}N{=}C{=}S$$

12

Mechanistisch könnte die Isomerisierung so ablaufen, daß ein Solvensmolekül das $SCN^-$ verdrängt und danach wieder Rücksubstitution stattfindet. Das mögliche Zwischenprodukt $[(OC)_5Re(Aceton)]^+SCN^-$ ließ sich weder IR-spektroskopisch noch $^{14}N$-NMR-spektroskopisch (freies $SCN^-$) nachweisen.

6.2. Darstellung von $(OC)_5ReF$ (14)

$(OC)_5ReF$ konnte durch wiederholte Umsetzung von $(OC)_5ReCl$ mit HF oder Reaktion von $Re_2(CO)_{10}$ und $XeF_2$ hergestellt werden.[154] Es fällt als braune Verbindung an. Das nach der erstgenannten Methode dargestellte $(OC)_5ReF$ ist schwierig frei von $(OC)_5ReCl$ zu erhalten.[68] Durch Umsetzung von $(OC)_5ReFBF_3$ mit NaF in Wasser, NaF in verd. $H_2SO_4$ oder $NEt_4F$ in $CHCl_3$ konnte $(OC)_5ReF$ nicht erhalten werden. In der letztgenannten Umsetzung entsteht $(OC)_5ReCl$. Das Chlor muß vom Lösungsmittel stammen, da das ver-

wendete $NEt_4F$ chloridfrei war. Bei der Reaktion von $[(OC)_5Re\text{-}F\text{-}Re(CO)_5]^+PF_6^-$ (3) mit Acetonitril bei -40°C fällt $(OC)_5ReF$ (14) als farbloser Niederschlag aus, $[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+PF_6^-$ bleibt in Lösung (siehe 2.3.). $(OC)_5ReF$ löst sich langsam in Wasser. Der entstehende Aquakomplex kann durch seine Reaktion mit $Cl^-$ zu $(OC)_5ReCl$ (Ausbeute 79%) nachgewiesen werden.

$$(OC)_5ReF \xrightarrow{H_2O} [(OC)_5Re(OH_2)]^+ + F^-aq$$

$$(OC)_5ReHal \xleftarrow{H_2O} [(OC)_5Re(OH_2)]^+ + Hal^-aq$$

$$Hal^- = Cl^-, Br^-, I^-$$

Die Synthese von $(OC)_5ReF$ aus $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ und $F^-$ in Wasser konnte aus thermodynamischen Gründen nicht gelingen. Nur die Rückreaktion, also die Hydrolyse von $(OC)_5ReF$, läuft freiwillig ab.

Eigenschaften von $(OC)_5ReF$ (14)

$(OC)_5ReF$ ist in Lösung nicht stabil. Diese Beobachtung wurde auch bei der Umsetzung von $(OC)_5ReBr$ mit AgF gemacht.[265] $(OC)_5ReF$ entsteht bei dieser Reaktion als instabiles Zwischenprodukt. Letztlich wird $[(OC)_3ReF]_4$ isoliert.[265] Nur wenn eine Lösung von $(OC)_5ReF$ sofort IR-spektroskopisch vermessen wird, erhält man das charakteristische Pentacarbonylspektrum. Die $\nu(CO)$-Banden von $(OC)_5ReF$ in Nujol gleichen bis auf einige Frequenzverschiebungen denen von $(OC)_5ReCl$ oder $(OC)_5ReBr$ (Tab. 19).

Im Massenspektrum von 14 tritt der Molekülpeak als zweitintensivstes Signal auf. Außerdem erfolgt im Massenspektrometer

thermische Dimerisierung von 14 zu $(OC)_4Re\langle^{F}_{F}\rangle Re(CO)_4$. Sowohl bei dem monomeren 14 als auch bei dem thermisch entstandenen Dimeren werden sukzessive CO- bzw. F-Abspaltungen beobachtet (Tab.20). Bei der Umsetzung von $(OC)_5ReF$ mit $AsPh_4Cl \cdot H_2O$ in $CH_2Cl_2$ entstehen in geringen Ausbeuten $(OC)_5ReCl$ und wahrscheinlich ein mehrkerniges, anionisches Tricarbonyl 14a, das in einer hexagonalen Raumgruppe kristallisiert (siehe exp. Teil).

Tab. 19

IR-Daten von $(OC)_5ReF$ und Vergleichsverbindungen

| | $(OC)_5ReF$ | $(OC)_5ReCl$ | $(OC)_5ReBr$ |
|---|---|---|---|
| $\nu$(CO) a) | 2154vw 2043s 1977m | | |
| $\nu$(CO) b) | 2156w 2087w 2060m | 2156w 2080w 2062s | 2153w 2078w 2060s |
| | 2023vs 1960s 1935s | 2035vs 1972s 1959s | 2036vs 1975s 1964s |
| | 1895vw | 1925vw | 1928vw |
| $\nu$(ReHal) b) | 473m 460m | 293m 287sh | 199m c) |

a) in $CH_2Cl_2$, sofort nach Lösen von 14 vermessen b) in Nujol c) in Polyethylen

Tab. 20

MS-Daten von $(OC)_5ReF$ (EI,70eV,50°C), siehe Bemerkung Tab.16 (5.5.2.

| n | $(OC)_nReF$ | | $(OC)_nRe$ | | $(OC)_nRe_2F_2$ | | $Re_2F_n$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | m/e | Intensität | m/e | Intensität | m/e | Intensität | m/e | Intensität |
| 0 | 206 | 92 | 187 | 100 | 410 | 29 | 372 | 4 |
| 1 | 234 | 69 | 215 | 24 | 438 | 14 | 391 | 4 |
| 2 | 262 | 69 | 243 | 20 | 466 | 14 | | |
| 3 | 290 | 56 | 271 | 18 | 494 | 11 | | |
| 4 | 318 | 11 | 299 | 8 | 522 | 27 | | |
| 5 | 346 | 27 | 327 | 14 | 550 | 5 | | |
| 6 | | | | | 578 | 6 | | |
| 7 | | | | | 606 | 1 | | |
| 8 | | | | | 634 | 3 | | |

### 6.3. Umsetzung mit O-haltigen Anionen

Eine Reihe recht harter Anionen wie $NO_3^-$, $NO_2^-$, $HCOO^-$, $C_2O_4^{2-}$, $C_4O_4^{2-}$ vermögen das Wassermolekül im Aquakomplex $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ zu verdrängen. $(OC)_5ReONO_2$ wurde bereits aus $Re_2(CO)_{10}$ und $N_2O_4$ erhalten[145,155]. Als Zwischenprodukte, die vom $N_2O_4$ weiteroxidiert werden, entstehen $(OC)_5ReONO$ und $(OC)_5ReNO_2$[145]. Mit dem ambidenten Anion $NO_2^-$ bildet sich mit $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ in Wasser ein Gemisch aus Nitro- und Nitrito-Komplex. Die Dianionen Oxalat $C_2O_4^{2-}$ und Quadratat $C_4O_4^{2-}$ fungieren in den entstehenden Komplexen als Brückenliganden.

#### 6.3.1. Nitrit und Formiat

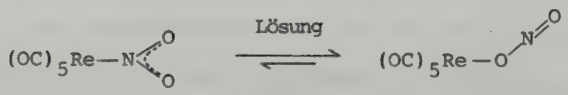
Entgegen früheren Berichten werden bei der Umsetzung von $[(H_3N)_5CoX]^{2+}$ $(X=ONO_2, OSO_2CF_3)$ mit $NaNO_2$ in Wasser zunächst das Nitro- und das Nitritoisomere gebildet.[156] Der Co-Nitritokomplex isomerisiert danach in wäßriger Lösung langsam aber vollständig zum stabileren Nitrokomplex $[(H_3N)_5Co-NO_2]^{2+}$ [156]. Aufgrund von $^{17}O$-NMR Untersuchungen[156b] an $[(H_3N)_5Co-^{17}O-N=O]^{2+}$ wird als Übergangszustand bei der Isomerisierung der $\eta^3$-$\pi$-Komplex $\left[(H_3N)_5Co-\begin{smallmatrix} N \\ O \quad O \end{smallmatrix}\right]^{2+}$ vorgeschlagen. Auch druckinduzierte Nitrito-Nitro Umwandlungen sind bekannt[157].

$$[(OC)_5Re(OH_2)]^+ + NO_2^- \xrightarrow{H_2O} (OC)_5Re-NO_2 + (OC)_5Re-ONO$$

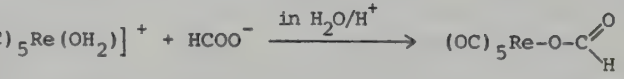
$$\underline{\underline{15}}$$

$[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ reagiert in wäßriger Lösung mit $NaNO_2$ oder $Na_3[Co(NO_2)_6]$ zu dem gleichen Gemisch aus $(OC)_5Re-NO_2$ und $(OC)_5ReONO$, das nicht aufgetrennt wurde. Im Festzustand bleibt das Isomerenverhältnis konstant. Es ändert sich auch nicht nach Sublimation von $\underline{\underline{15}}$. In Lösung ($CH_2Cl_2$ oder $CD_3CN$) lagert

sich ein Teil des Nitroisomeren $(OC)_5ReNO_2$ in das Nitritoisomere $(OC)_5ReONO$ um. Die Isomerisierung kann IR-spektroskopisch im $\nu$(NO)-Schwingungsbereich verfolgt werden. Zwei der vier $\nu$(NO)-Valenzschwingungen von **15** gewinnen an Intensität (bei 1435 und 1045 $cm^{-1}$), die beiden anderen werden schwächer (bei 1377 und 1323 $cm^{-1}$). Da die Bande bei 1045 $cm^{-1}$ sicher der Schwingung der N-O-Einfachbindung im Nitritoisomeren $(OC)_5Re$-O-N=O zugeordnet werden kann[158], ist auch die Zuordnung der restlichen $\nu$(NO)-Banden möglich (Tab.21). Obwohl zwei Isomere vorliegen, findet man im $\nu$(CO)-Schwingungsbereich nur ein typisches Pentacarbonylspektrum. Das in Lösung angereicherte Nitrito-Isomere wandelt sich beim Abziehen des Lösungsmittels wieder teilweise in das Nitro-Isomere zurück. Der aus der Lösung zurückgewonnene Feststoff besitzt dasselbe Isomerenverhältnis wie das feste **15** vor dem Lösen. Im Festzustand wird also eher die Nitroform, in Lösung die Nitritoform begünstigt.




Der Formiato-Komplex $(OC)_5ReOCHO$ ist aus $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ und $HCOOH/HCOO^-$ zugänglich.




**16**

Eine Reihe von Pentacarbonylrheniumperfluorcarboxylate[56,159], $(OC)_5Re$-O-C(=O)-$CH_3$ [163] und auch der zu **16** isoelektronische Komplex $[(OC)_5WOCHO]^-$ [160] sind in der Literatur beschrieben. Formiat-Komplexe bilden sich, z.T. reversibel aus Hydrid-Komplexen und $CO_2$ [161]. Bekannt sind $\eta^2$- (M<O,O>C-H) [161a,b,164] und

$\eta^1$-Formiat-Komplexe (M-O-C$\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$).[27,162]

16 gehört zum $\eta^1$-Formiat Typ. Dies folgt aus der Lage der $\nu$(C=O)-Bande[161b] (1620 $cm^{-1}$) und aus der großen Differenz[164] der beiden $\nu$(C-O)-Banden (328 $cm^{-1}$) der Formiateinheit (Tab.21). Versuche, aus $(OC)_5ReOCHO$ durch $H^-$-Abstraktion mit $CPh_3^+$ einen kationischen $CO_2$-Komplex zu synthetisieren, gelangen nicht.

$^1$H-NMR-Spektrum von $(OC)_5ReOCHO$ in $CDCl_3$.

Internes TMS als Standard.

| | $(OC)_5ReOCHO$ | cp$(OC)_2FeOC\underline{H}O$ [27] |
|---|---|---|
| $\delta(^1H)$ [ppm] | 7,72s | 7,62s (Formiatproton) |

Tab. 21

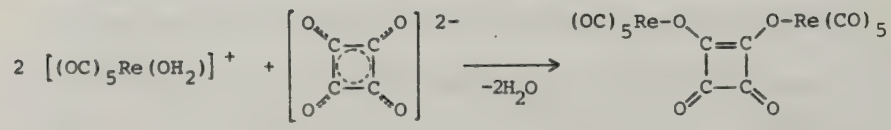
IR-Daten von $(OC)_5ReNO_2$, $(OC)_5ReONO$ und $(OC)_5ReOCHO$

| | $(OC)_5ReNO_2$, $(OC)_5ReONO$ | $(OC)_5ReOCHO$ |
|---|---|---|
| $\nu$(CO)[a] | 2149w 2044s 2012vw[g] 1992m | 2152w 2085w 2043s 2015vw[g] 1983m 1625m |
| $\nu$(CO)[b] | 2153w 2080w sh 2045s 2015vw[g] 1995m | 2154w 2085w 2043s 1985m 1620m |
| $\nu$(C=O)[c], $\nu$(C-O)[c] | | 1620s 1292s |
| $\nu$(CH)[c] | | 2865w |
| $\nu$(NO)[d] | 1377m[e] 1323m[e] 1435s[f] 1045s[f] | |
| $\nu$(NO)[c] | 1376s[e] 1328s[e] 1440w sh[f] 1427s[f] 1074s[f] | |
| $\delta$(ONO)[c] | 813m | |

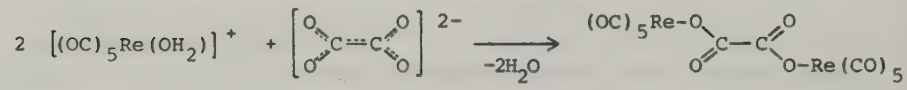
a) in $CCl_4$ b) in $CH_2Cl_2$ c) in KBr d) in $CH_2Cl_2$, sofort nach dem Lösen von 15 vermessen
e) $(OC)_5ReNO_2$ f) $(OC)_5ReONO$ g) $\nu(^{13}CO)$

6.3.2. Quadratat und Oxalat

Aus Quadratsäure[169] bzw. Oxalsäure und $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ entstehen Komplexe mit Quadratat bzw. Oxalat als Brückenliganden.

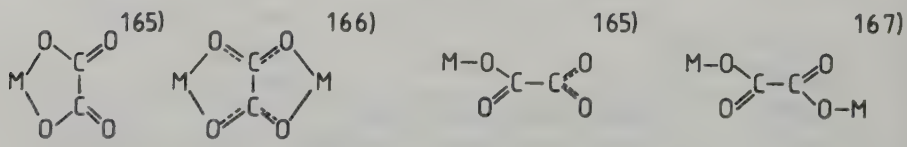


17 gelb



18 farblos

Das Oxalation ist ein klassischer Chelatligand, aber auch andere Koordinationsarten sind bekannt:




Für 18 und $[(H_3N)_5Co(\mu\text{-}C_2O_4)Co(NH_3)_5]^{4+}$ [167a] werden für den Oxalatliganden zwei starke $\nu$(C-O) Valenzschwingungen gefunden (Tab.22). Erstaunlich ist die Unlöslichkeit von 18 in den üblichen Lösungsmitteln. Das $^{13}C$-NMR-Spektrum von dem etwas besser löslichen 17 kann wegen des sehr schlechten Signal/Rausch-

Verhältnisses kaum zur Strukturaufklärung herangezogen werden (2 sehr schwache Signale bei $\delta(^{13}C)$ 240,8 und 229,0 ppm vom Quadratat? und ein sehr schwaches Carbonylsignal bei 182,3 ppm). Für den verbrückenden Quadratat-Liganden des durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten Komplexes $[(en)Cu(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}C_4O_4)Cu(en)]$ werden drei IR-Banden bei 1640, 1530 und 1450 $cm^{-1}$ angegeben[168]. Die IR-Banden von 17 bei 1788vw, 1667m, 1532s und 1447s stimmen damit gut überein.

Tab. 22

IR-Daten von 17 und 18

| | $(OC)_5Re(\mu\text{-}C_4O_4)Re(CO)_5$ (17) | $(OC)_5Re(\mu\text{-}C_2O_4)Re(CO)_5$ (18) |
|---|---|---|
| $\nu(CO)$ [a] | 2156w 2092w 2052s 1989m | |
| $\nu(CO)$ [b] | 2158w 2085vw sh 2050s 1988m | 2152vw 2047m 1987w [f] |
| $\nu(CO)$ | 2156w 2085w sh 2049s 1985m [c] | 2152w 2083m 2054s 2016s 1977s 1966s 1932vw [d] |
| $\nu(CO)$ [d] bzw. | 1787w 1668s 1545sh 1527vs | 1643s 1276s |
| $\nu(C{=}C{-}C{=}O)$ [d] | 1434vs | |
| $\nu(C{=}C{-}C{=}O)$ [e] | 1788vw 1667m 1532s 1447s | |
| weitere Banden [d] | 1080w 1040w 723w 660w | 787m |

a) in $CHCl_3$ b) in $CH_3CN$ c) in Aceton d) in KBr, ebenso in Nujol

e) in $CD_3CN$ f) sehr schlecht löslich

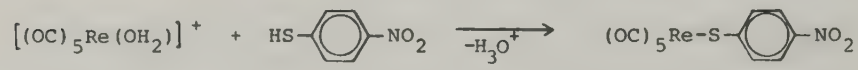
IR-Daten einiger Vergleichsverbindungen

| $K_2C_4O_4$ [178] | $K_2C_2O_4$ [170] | $[(H_3N)_5Co(\mu\text{-}C_2O_4)Co(NH_3)_5]^{4+}$ [167a] |
|---|---|---|
| 1794 [g] 1530vs | 1627s 1338s 768s | 1625s 1435w 1302s |

g) nur ramanaktiv

## 6.4. Umsetzung mit S-haltigen Anionen

Die nicht-basischen, wäßrigen Lösungen von p-Nitrothiophenol und Kaliumtetrathioquadratat-Monohydrat reagieren mit $(OC)_5ReFBF_3$ unter Bildung von Re-S Bindungen. Die Umsetzungen mit Kaliumtetrathioquadratat-Monohydrat wurden in Zusammenarbeit mit R. Grenz durchgeführt, der auch das Kaliumtetrathioquadratat-Monohydrat zur Verfügung stellte.

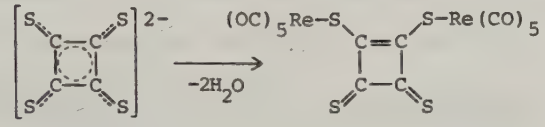



**19**

Bei der Darstellung von **19** entsteht in geringen Mengen das bekannte Disulfid p,p'-$O_2N$-$C_6H_4$-S-S-$C_6H_4$-$NO_2$. Dieses fällt auch aus einer wäßrigen Lösung von p-$O_2N$-$C_6H_4$-SH nach Luftoxidation aus. Die $\nu(NO_2)$-Banden dieses Disulfids (1511s, 1342s in KBr) sind nur um etwa 5 $cm^{-1}$ gegenüber denen von **19** (Tab. 23) verschoben. Dies zeigt, daß in **19** eine Koordination über die Sauerstoffatome der Nitrogruppe nicht stattfindet. Das Disulfid und **19** sind AA'BB'-Spinsysteme. Das Zentrum des symmetrischen Multipletts im $^1$H-NMR-Spektrum (in Aceton-$d_6$) liegt beim Disulfid bei 8,05 ppm, für **19** bei 7,84 ppm.

Die monomeren Pentacarbonyl-Derivate $(OC)_5Re$-SR können isoliert werden, wenn R eine elektronenziehende Gruppe ist.[172] (R=$CF_3$[173], $C_6F_5$[174], p-$C_6F_4(CH_3)$[175]). Ist R nicht elektronenziehend (z.B. R = $C_6H_5$[172a]), so bleibt das Schwefelatom zu nucleophil und kann CO verdrängen. Es entstehen mehrkernige Komplexe vom Typ $[(OC)_4Re(\mu\text{-}SR)_2Re(CO)_4]$ und $[(OC)_3Re(\mu\text{-}SR)]_4$ mit Kuban-ähnlicher Struktur. Aus der Molmassenbestimmung und den typischen

Pentacarbonylschwingungen geht hervor, daß 19 monomer ist.




20

Verbindungen vom Type 176) und 177)

wurden in unserem Arbeitskreis schon früher dargestellt. 20 ist ein Pentacarbonyl mit schwach erlaubter $B_1$- $\nu$(CO)-Schwingung. Die breite $\nu$(C=C-C=S)-Schwingung im $K_2C_4S_4$ bei 1235 $cm^{-1}$ [171] spaltet in 20 wegen der Symmetrieerniedrigung in mehrere Banden auf (Tab.23). Die beiden terminalen S-Atome sind nukleophil und können mit $(OC)_5ReFBF_3$ weiterreagieren. Es gibt auch Hinweise darauf, daß sie je ein CO-Molekül von den beiden Rheniumatomen in 20 verdrängen können (siehe exp. Teil).

Tab. 23

IR-Daten von 19 und 20

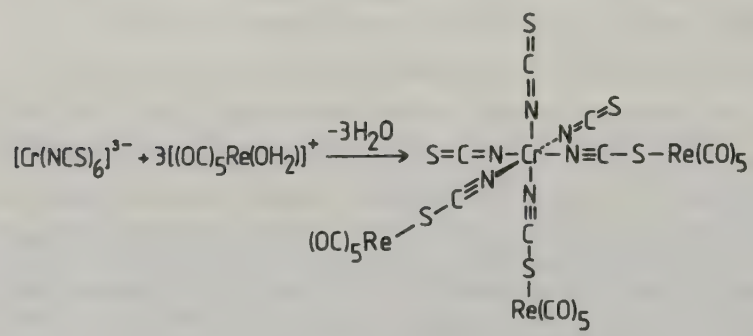
| | $(OC)_5ReSC_6H_4(p\text{-}NO_2)$ 19 | $(OC)_5Re(\mu\text{-}C_4S_4)Re(CO)_5$ 20 |
|---|---|---|
| $\nu$(CO) a) | 2144w 2078vw 2039s 1993m | 2147w 2087w 2047s 2001m |
| $\nu$(CO) b) | 2148w 2080vw sh 2038s 1997m | 2148w 2086vw 2046s 2006m |
| $\nu$(CO) c) | 2146w 2079vw 2045s sh 2025vs 2004vw 1978vs 1937vw | 2151w 2104vvw 2094w sh 2090w 2060m sh 2050s 2036s 2018s 1977s 1941vw d) |
| $\nu(NO_2)$ c) | 1507s 1337s | |
| $\nu$(C=C-C=S) c) | | 1255s 1243s 1231s 1151s/m d) |
| weitere Banden c) | | 731w 769w d) |

a) in $CCl_4$ b) in Aceton c) in KBr d) Bandenlage in Nujol innerhalb von 1-2 $cm^{-1}$ identisch mit der in KBr.

$\delta(^1H)$ [ppm] von 19 in Aceton-$d_6$ (bei 90MHz, internes TMS):
8,10 8,07 8,04 7,99 7,96 7,94 7,73 7,71 7,68 7,63 7,61 7,58 .
(intensive $^1$H-NMR Signale sind unterstrichen).

6.5. Umsetzung mit den anionischen Komplexen $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, $[Au(CN)_2]^-$, $[Pt(CN)_4]^{2-}$ und $[Ni(CN)_4]^{2-}$

Anionische Komplexe mit nukleophilen Liganden, die in schwach saurer, wäßriger Lösung stabil gebunden bleiben, können mit $(OC)_5ReFBF_3$ zu Komplexen mit Brückenliganden umgesetzt werden.



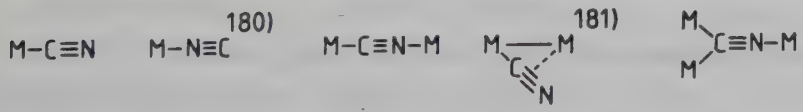

facial 21

Die Elementaranalyse zeigt, daß pro $Cr(NCS)_6$-Einheit drei $Re(CO)_5$-Einheiten in 21 vorliegen. Das Fehlen von $\nu$(OH) Schwingungen schließt aus, daß das große Anion $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ den Aquakomplex als Salz $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ $[(OC)_5Re(OH_2)]^+{}_3$ ausfällt. Auch Zahl und Lage der $\nu$(CN)-Banden im IR-Spektrum von 21 sind mit dieser salzartigen Verbindung nicht zu erklären. Für $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ $[(OC)_5Re(OH)_2]^+{}_3$ würde man wie für $[Cr(NCS)_6]^{3-}(K^+)_3$ in Lösung eine einzige $\nu$(CN)-Bande bei etwa 2095 $cm^{-1}$ erwarten (Tab. 24). Statt dessen findet man für 21 in $CH_2Cl_2$-Lösung zwei mittelstarke $\nu$(CN)-Banden bei 2173 und 2152 $cm^{-1}$. In diesem Frequenzbereich absorbiert zwar auch die $A_1^{(1)}$ - $\nu$(CO) Schwingung der Pentacarbonyleinheit, aber eine große Zahl von Vergleichsverbindungen zeigt,

daß diese Bande nur schwach bis sehr schwach auftritt. Als interner Vergleichstandard der Intensität kann die E- oder zweite $A_1$-Bande dienen. In 21 verdecken die beiden ν(CN)-Banden diese $A_1^{(4)}$-Bande. Die hohe Frequenz[153] ( ν(CN) von $(OC)_5ReSCN$ liegt bei 2127 $cm^{-1}$) dieser zwei ν(CN)-Banden wird durch das Vorliegen des Strukturelements M-S-C≡N-M erklärt. Allgemein gilt für ν(CN) bei analogen Verbindungen:
M-S-C≡N-M > M-S-C≡N > M-N=C=S.
Für die angegebene faciale Struktur ($C_{3v}$) von 21 erwartet man neben den zwei auch gefundenen ν(CN)-Banden bei hoher Frequenz ($A_1$- und E-Schwingung der drei verbrückenden Thiocyanationen) zwei weitere ν(CN)-Banden (ebenfalls $A_1$ und E) bei niedrigerer Frequenz für die drei endständigen Isothiocyanationen. Nur eine dieser tieffrequenten ν(CN)-Banden taucht als Schulter bei 2070 $cm^{-1}$ auf, die andere wird wahrscheinlich von den ν(CO)-Banden verdeckt. Die meridianale Struktur von 21 erscheint unwahrscheinlich, da für sie sechs IR-aktive ν(CN)-Banden erwartet werden ($C_{2v}$-Symmetrie, $4A_1$, $B_1$, $B_2$). 21 ist in Aceton nicht stabil. Die scheinbare Molmasse nimmt mit steigendem Alter der Acetonlösung von 21 langsam ab (siehe exp. Teil), ebenso die Intensität der beiden ν(CN)-Banden bei hoher Frequenz. Wahrscheinlich spaltet das Lösungsmittel die [Cr-NCS-Re]-Brücken.

Cyano-Komplexe

Für das Cyanid-Ion kennt man eine ganze Reihe von Koordinationsarten.[179]




I II III IV V

Meist wird Koordinationsart I angetroffen. Cyano-Brücken (III) sind recht häufig in einfachen polymeren Cyaniden[179], aber auch molekulare anionische[182], neutrale[7,183] und kationische[184] Komplexe dieses Typs sind bekannt. Ein cyanoverbrücktes Polymeres mit Kettenstruktur (am Pt trans-konfiguriert) wurde aus $cp_2ZrI_2$ und $[Pt(CN)_4]^{2-}$ dargestellt.[179b]

$$[N{\equiv}C\text{-}Au\text{-}C{\equiv}N]^- + [(OC)_5Re(OH_2)]^+ \xrightarrow[-H_2O]{} N{\equiv}C\text{-}Au\text{-}C{\equiv}N\text{-}Re(CO)_5$$

**22**

$$[Pt(CN)_4]^{2-} + 2\,[(OC)_5Re(OH_2)]^+ \xrightarrow[-2H_2O]{} N{\equiv}C\text{-}Pt(CN)_2\text{-}C{\equiv}N\text{-}Re(CO)_5$$

**23**

Erwartungsgemäß besitzt **22** zwei $\nu$(CN)-Banden (Tab. 24). Bei der Umsetzung von $[(H_3C)(OC)(Ph_3P)_2ClIrOSO_2CF_3]$ mit $[Pt(CN)_4]^{2-}$ entsteht der Komplex $[(H_3C)(OC)(Ph_3P)_2ClIr\text{-}NC\text{-}Pt(CN)_2\text{-}CN\text{-}IrCl(PPh_3)_2(CO)(CH_3)$

Letzterer ist am Platin trans-konfiguriert,[7] was aus den zwei $\nu$(CN)-Banden im IR-Spektrum bei 2170 und 2134 $cm^{-1}$ gefolgert wurde. Die Gruppentheorie sagt für trans-**23** ebenfalls zwei IR-aktive $\nu$(CN)-Schwingungen voraus ($D_{2h}$-Symmetrie, $B_{1u}$ und $B_{2u}$), für cis-**23** vier IR-aktive $\nu$(CN)-Schwingungen ($C_{2v}$-Symmetrie, $2A_1$ und $2\,B_2$). Für **23** werden im IR-Spektrum in Aceton-Lösung vier $\nu$(CN)-Banden gefunden, zwei bei hoher Frequenz (2194 und 2177 $cm^{-1}$, mehr Cyano-Brücken-Charakter) und zwei bei niedrigerer Frequenz (2148 und 2139 $cm^{-1}$, terminale Cyano-Liganden). **23** wird

deshalb cis-Struktur zugeordnet. Um zu untersuchen, ob mit einem kleineren Metall die trans-Konfiguration aus sterischen Gründen erzwungen werden kann, wurde auch $[Ni(CN)_4]^{2-}$ mit $(OC)_5ReFBF_3$ in Wasser umgesetzt.

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 2\,[(OC)_5Re(OH_2)]^+ \longrightarrow Ni(CN)_2\cdot aq + 2\,(OC)_5Re\text{-}CN$$

$$\underline{\underline{24}}$$

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ ist in der schwach sauren wäßrigen Lösung von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ nicht genügend stabil (HCN-Geruch) und statt eines cyano-verbrückten Komplexes wird $(OC)_5ReCN$ isoliert. Möglicherweise entsteht primär der cyano-verbrückte Komplex $[(NC)_2Ni(\mu\text{-}CN)_2(Re(CO)_5)_2]$, der danach zum Isocyano-Komplex $(OC)_5Re\text{-}NC$ zerfallen könnte. Um diese zweite, sicherlich unwahrscheinlichere Möglichkeit auszuschließen, wurde versucht $(OC)_5Re\text{-}CN$ auf anderen Wegen darzustellen. Aus $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ und KCN entsteht $[(OC)_4ReCOOH]_n$ ($\underline{\underline{10b}}$), auch mit $KCN/H_2SO_4$ bei verschiedenen pH-Werten konnte $\underline{\underline{24}}$ nicht erhalten werden. Umsetzung von $[Re(CO)_5]^-$ mit BrCN führte in schlechten Ausbeuten zu $(OC)_5ReBr$, nicht zu $\underline{\underline{24}}$. In der Literatur wird die Darstellung von $(OC)_5MnCN$ aus $[Mn(CO)_5]^-$ und ICN in 7,4% Ausbeute beschrieben.[185] Isocyano-Komplexe treten als instabile Zwischenstufen z.B. bei "inner-sphere" Redox-Reaktionen von Metall-Ionen auf. Auch ihre Isolierung wurde postuliert, gilt aber als unwahrscheinlich.[179a,186] Gut gesichert ist der Isocyano-Komplex $[(H_2O)(dimethylglyoxim)_2Co\text{-}N{\equiv}C]$ [180] ($\nu(CN)=2136\ cm^{-1}$). Er lagert sich thermisch oder photochemisch in das Cyano-Isomere ($\nu(CN)=2186\ cm^{-1}$) um.

Tab. 24

IR-Daten von 21 bis 24 und Vergleichsverbindungen

| | | ν(CO) | ν(CN) |
|---|---|---|---|
| 21 | a) | 2098w 2055vs 2018s | 2174m 2153m 2070m sh |
| " | b) | 2095w 2053s 2018m | 2171m 2149m 2070m sh |
| " | c) | 2093m sh 2046s br 2013m sh | 2171m 2150m 2078m sh |
| $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ | b) | | 2095s |
| 22 | a) | 2166w 2102w 2062s 2023m | 2194w 2156w |
| " | b) | 2167w 2100w br 2056s 2022m | 2196w 2156w |
| " | d) | 2166m 2101m 2070sh 2035vs br 2015sh | 2194m 2154m |
| $K[Au(CN)_2]$ | b) | | 2143s |
| 23 | a) | 2165w 2102w 2062s 2050w sh 2015m | 2199vw 2181w 2151w 2140vw sh |
| " | b) | 2166w 2095sh 2057s 2019m | 2194vw 2177w 2148w 2139vw |
| $K_2[Pt(CN)_4]$ | c) | | 2132s 2094w 2090w |
| 24 | a) | 2163vw 2087vw sh 2051s 2026m | 2135w |
| " | b) | 2161vw 2085vw sh 2043s 2025m sh | 2132w |
| " | d) | 2162w 2084m 2065s 2060sh[e)] 2035vs 2012vs 2007sh[e)] 1969vw | 2132w/m |

a) in $CHCl_3$ b) in Aceton c) in Nujol d) in KBr

e) diese Schultern sind nicht immer aufgelöst.

Um den Isocyano-Komplex $(OC)_5Re-NC$ darzustellen, wurde $[(OC)_5Re-NC-Au-CN-Re(CO)_5]^+$ (26) (siehe Kap.7) in Wasser mit Anionen $X^-$ von hoher Affinität zu Au(I) ($X^-=S_2O_3^{2-}$ oder $CN^-$) umgesetzt. Bei einem nukleophilen Angriff dieser Anionen am Gold wäre die Austrittsgruppe $(OC)_5Re-NC$, wenn keine nachfolgende Isomerisierung zu $(OC)_5Re-CN$ eintritt:

Die Verbindung 24a ($X^-=S_2O_3^{2-}$ und $CN^-$ liefern das gleiche Produkt 24a) zeigt im Festzustand und in Lösung dieselben IR-spektroskopischen Daten wie der aus $K_2[Ni(CN)_4]$ und $(OC)_5ReFBF_3$ hergestellte Komplex 24. Die Stabilität von 24 und 24a in Lösung spricht dafür, daß 24 und 24a die Struktur $(OC)_5Re-C\equiv N$ besitzen.

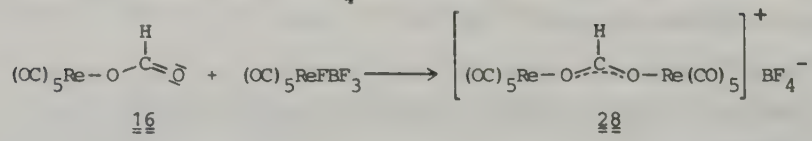
7. Reaktion von $(OC)_5ReFBF_3$ mit den neutralen Komplexen 16, 20, 22-24.

Die Komplexe $[(NC)_2Pt(\mu-CN)_2[Re(CO)_5]_2]$ (23), $[NCAu(\mu-CN)Re(CO)_5]$ (22), $[(OC)_5ReCN]$ (24), $[(OC)_5ReOCHO]$ (16) und $[(OC)_5Re(\mu-C_4S_4)Re(CO)_5]$ (20) enthalten Liganden mit nukleophilen Atomen (N,O,S). Sie vermögen deshalb mit $(OC)_5ReFBF_3$ in Lösungsmitteln mit schlechten Donoreigenschaften zu reagieren. Die Umsetzung von 20 wurde zusammen mit R. Grenz durchgeführt.

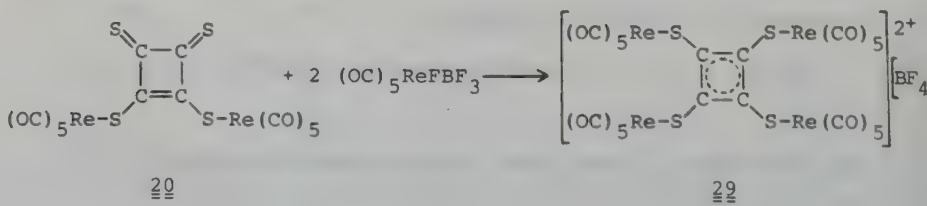
$$\underset{\underline{\underline{22}}}{IN{\equiv}C\text{-}Au\text{-}C{\equiv}N\text{-}Re(CO)_5} + (OC)_5ReFBF_3 \longrightarrow \underset{\underline{\underline{26}}}{\left[(OC)_5Re\text{-}N{\equiv}C\text{-}Au\text{-}C{\equiv}N\text{-}Re(CO)_5\right]^+BF_4^-}$$

$$\underset{\underline{\underline{24}}}{(OC)_5Re\text{-}C{\equiv}NI} + (OC)_5ReFBF_3 \longrightarrow \underset{\underline{\underline{27}}}{\left[(OC)_5Re\text{-}C{\equiv}N\text{-}Re(CO)_5\right]^+BF_4^-}$$

Die Reaktionen der Cyano-Komplexe $\underline{\underline{22}}$ bis $\underline{\underline{24}}$ mit $(OC)_5ReFBF_3$ führen zu den symmetrischen Verbindungen $\underline{\underline{25}}$ bis $\underline{\underline{27}}$, in denen alle $CN^-$-Ionen als Brückenliganden fungieren. $\underline{\underline{25}}$ bis $\underline{\underline{27}}$ besitzen alle je eine IR-aktive $\nu(CN)$-Schwingung im Bereich von 2190 bis 2195 $cm^{-1}$ in Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Gruppentheorie. Die hohen Frequenzen sind charakteristisch für Cyano-Brücken. Bei 1050 bis 1055 $cm^{-1}$ erscheint im IR-Spektrum von $\underline{\underline{25}}$ bis $\underline{\underline{29}}$ die breite Bande des freien $BF_4^-$-Ions.



Das $^1H$-NMR-Signal von $\underline{\underline{28}}$ liegt bei 7,85 ppm (s) und ist verglichen mit dem von $\underline{\underline{16}}$ (7,71 ppm, beide Messungen in $CD_2Cl_2$, internes TMS) kaum verschoben. Zugabe von Nukleophilen setzt aus der Lösung von $\underline{\underline{28}}$ den Komplex $\underline{\underline{16}}$ wieder frei.



Tab. 25

IR-Daten von 25, 26 und 27

| | ν(CO) | ν(CN) |
|---|---|---|
| 25 a) | 2166w 2107w 2063s 2018m | 2192w |
| " b) | 2166w 2100w 2060s 2026m | 2191w |
| " c) | 2168w 2110w 2045s br 2000sh | 2193w |
| 26 a) | 2166w 2105vw 2062s 2026m | 2192w |
| " b) | 2166w 2100w sh 2055s 2024m | 2190w |
| " c) | 2165w 2105m 2025s br 1957vw sh | 2195w |
| 27 b) | 2151w 2100vw sh 2060s 2020m | 2190vw |
| " c) | 2169vw 2154w/m 2109w/m 2065sh 2052s 2037s 2017s 2000sh | 2192w |

IR-Daten von 28 und 29

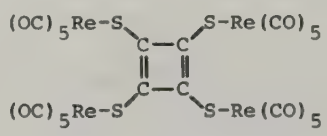
| | 28 | 29 |
|---|---|---|
| ν(CO) | 2162w 2101w 2060s 2002m a,e) | 2157w/m 2090w sh 2062m sh 2053s 2023m b) |
| ν(CO) d) | | 2158w/m 2095w sh 2066s 2056s 2026m |
| ν(CO) c) | 2173w 2118m 2073s/m 2035s br 1964s 1957sh 1932sh 1920vw | 2158m 2105w 2048s br 2025s br 1999s |
| ν(C=O) c) | 1598s br 1358m | |
| ν(C=C-C=S) c) | | 1242s br 1157w |
| weitere Banden c) | 3000vw 2955w 2905vw 818w/m | 760w |

a) in $CH_2Cl_2$ b) in Aceton c) in Nujol d) in $CH_3NO_2$

e) in AgCl-Küvette

In dem Pentacarbonyl 29 ist die E-Bande der CO-Valenzschwingungen in zwei Banden aufgespalten (Tab. 25). Bei 20 wird diese Aufspaltung nicht beobachtet. Die Aufhebung der Entartung der E-Bande tritt ein, wenn die lokale $C_{4v}$-Symmetrie der $Re(CO)_5$-Einheit durch den 6. Liganden zu stark gestört wird.[187]

Es wurde versucht, durch Reduktion von 29 den neutralen Antiaromaten 29A darzustellen.




29A

Dabei wurde jedoch die Re-S Bindung reduktiv gespalten und $[Re(CO)_5]^-$ freigesetzt. 29A konnte nicht erhalten werden.

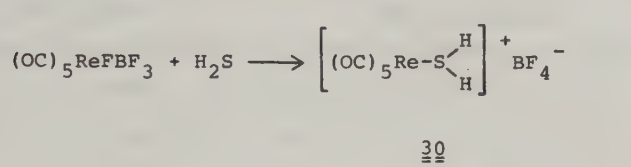
## 8. Reaktion von $(OC)_5MFBF_3$ (M=Re,Mn) mit CO, $H_2S$ und Alkenen

### 8.1. Umsetzung von $(OC)_5ReFBF_3$ mit CO und $H_2S$

Eine $CH_2Cl_2$-Suspension von $(OC)_5ReFBF_3$ reagiert mit CO (1bar) oder $H_2S$ (1bar) zu dem bekannten $[Re(CO)_6]^+$-Ion[100,188] bzw. zu dem wasserempfindlichen Komplex $[(OC)_5Re(SH_2)]^+BF_4^-$ (30). Die Umsetzung mit CO verläuft langsam. Mit sehr geringer Reaktionsgeschwindigkeit reagiert $(OC)_5ReFBF_3$ auch im Festzustand mit CO und $H_2S$ (1bar).

W. Hieber und Th. Kruck stellten $[Re(CO)_6]^+$ aus $(OC)_5ReCl$ und $AlCl_3$ unter CO-Druck (300bar) her[100,188a]. Die Methode der Halogenidabstraktion mit Lewissäuren unter gleichzeitiger

Anwesenheit eines Donormoleküls wurde von E.O. Fischer entwickelt.[189] Eine Reaktion von $(OC)_5ReFBF_3$ mit $N_2$ oder $CO_2$ (je 1 bar) konnte nicht beobachtet werden.



30

$H_2S$-Komplexe sind nicht sehr zahlreich[190]. $[(OC)_5WSH_2]$ wird bis 1977 als einziger isolierbarer Carbonylkomplex mit $H_2S$ als Ligand beschrieben.[191] Auch kationische $H_2S$-Komplexe sind bekannt.[13,80] Das recht instabile $(OC)_5MSH$ konnte für M = Mn aus $[(OC)_4MSH]_2$ und CO (200bar) hergestellt werden. Für M = Re gelang dies nicht.[192]

Im Gegensatz zum Aquakomplex $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ spaltet 30 kein HF ab und es gibt auch keine IR-Spektroskopischen Hinweise auf starke H-Brücken zum $BF_4^-$-Ion. Die mittelstarke $\nu$(SH)-Bande von 30 in Nujol liegt bei 2510 $cm^{-1}$. Aus Aceton- oder Acetonitrillösungen kann 30 nicht mehr zurückisoliert werden. Trotz sehr guter Löslichkeit von 30 gibt es keinerlei Anzeichen einer $\nu$(SH)-Bande in diesen beiden Lösungsmitteln. Wahrscheinlich protoniert $[(OC)_5Re(SH_2)]^+$ diese Solventien (siehe exp. Teil). Von dem ähnlichen Komplex $[(OC)_2(cp)Fe-S<^{H}_{Ph}]^+$ wird berichtet, daß er gegenüber Dimethylsulfoxid, Diphenylamin, Aceton und Acetonitril als Brönsted-Säure wirkt.[193]

Tab. 26

IR-Daten von $[(OC)_5Re(SH_2)]^+BF_4^-$ und $[Re(CO)_6]^+BF_4^-$

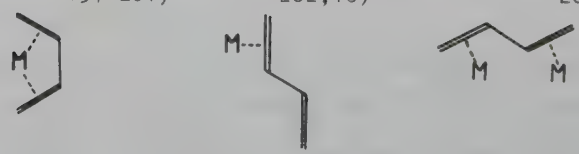
| | $[(OC)_5Re(SH_2)]^+BF_4^-$ | $[Re(CO)_6]^+BF_4^-$ |
|---|---|---|
| $\nu(CO)$ a) | 2172w 2100sh 2035s br | 2080s |
| $\nu(CO)$ b) | | 2082s |
| $\nu(BF_4)$ a) | 1055s br | 1060s br |
| $\nu(SH)$ a) | 2510m br | |

a) in Nujol b) in Aceton

8.2. Darstellung von Komplexen des Typs $[(OC)_5M(Alken)]^+BF_4^-$ (M=Mn,Re; Alken = Ethen, Propen, Pent-1-en, Buta-1,3-dien).

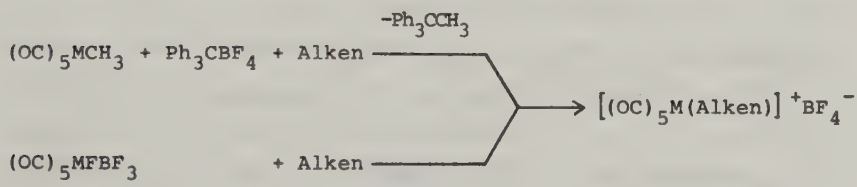
$[(OC)_5Mn(C_2H_4)]^+AlCl_4^-$ [189,195] und $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+PF_6^-$ [194] sind zugänglich aus den Pentacarbonylhalogeniden und $AlCl_3$ in Gegenwart von Ethen (140 bar bzw. 110 bar). Bei 250 bar Ethendruck und 45°C erhielten E.O. Fischer und Mitarbeiter aus $(OC)_5ReCl$ und $AlCl_3$ den Bisethen-Komplex $[(OC)_4Re(C_2H_4)_2]^+PF_6^-$.[195] $[(OC)_5Mn(C_2H_4)]^+$ konnte in geringen Ausbeuten aus $(OC)_5MnC_2H_5$ durch $H^-$-Abstraktion mit $CPh_3^+$ [41], $[(OC)_5Mn(Propen)]^+$ durch Protonierung von Allylpentacarbonylmangan gewonnen werden.[196] Der $\eta^4$-Butadien-Komplex $[(OC)_3Fe(C_4H_6)]$ [197] von H. Reihlen kann mit zu den ersten metallorganischen Verbindungen gezählt werden. Von Butadien sind folgende Koordinationsarten bekannt:

197-201) 202,16) 203)




$\eta^4$ $\eta^2$ $\mu$-$\eta$

Die Verbindungen $[(OC)_5M(Alken)]^+BF_4^-$ (M=Mn,Re) lassen sich in $CH_2Cl_2$ aus den Tetrafluoroborato-Komplexen $(OC)_5MFBF_3$ und dem Alken unter sehr milden Bedingungen (Druck 1 bar bei gasförmigen Alkenen) gewinnen. Auch gelingt die Synthese aus der entsprechenen Methylpentacarbonylverbindung mit Tritylsalz und Alken (bei Ethen und Propen-Drücken von 1 bar). Im Festzustand reagiert $(OC)_5ReFBF_3$ langsam mit Ethen zu 31b.




| | | |
|---|---|---|
| M = Mn | Alken = Ethen | 31a |
| M = Re | Alken = Ethen | 31b |
| M = Re | Alken = Propen | 32 |
| M = Re | Alken = Pent-1-en | 33 |
| M = Re | Alken = Buta-1,3-dien | 34 |

Der Ethenligand in 31a wird bei Raumtemperatur in Acetonitril, Aceton oder Wasser rasch abgespalten. In $CD_3CN$-Lösung erfolgt diese Abspaltung des Ethens ab ca. -20°C. Die Rhenium-Komplexe 31b bis 34 sind stabiler als 31a. Auch bei ihnen wird in Aceton-$d_6$-Lösung bei Raumtemperatur das Alken langsam vom Aceton-$d_6$ substituiert. Die Freisetzung des Alkens läßt sich $^1$H-NMR spektroskopisch nachweisen. Sie erfolgt bei 31b im Laufe einiger Tage, bei 34 ist sie nach 2-3 h abgeschlossen. Für die Substitutionsgeschwindigkeit gilt:

31b $<$ 32 $<$ 33 $\sim$ 34 $\ll$ 31a. Zugabe von NaI zur Aceton-$d_6$ Lösung dieser Alken-Komplexe setzt das Alken sofort frei. Zwischen dem

koordinierten Ethen in 31b und zusätzlich eingebrachtem freiem Ethen findet auf der NMR-Zeitskala (25°C, 80 MHz) kein rascher Austausch statt.

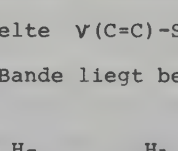
Das nur schwach koordinierende Olefin Cyclohexen reagiert mit $(OC)_5ReFBF_3$, das aus $(OC)_5ReCH_3$ und $Ph_3CBF_4$ dargestellt wurde, nicht. $(OC)_5ReFBF_3$, dargestellt aus $(OC)_5ReH$ und $Ph_3CBF_4$ bei -40°C, setzt sich dagegen mit Cyclohexen, wenn auch nicht vollständig, zum Cyclohexen-Komplex um (siehe Kap. 1.).

Die Thermolyse von $[(OC)_5Mn(C_2H_4)]^+BF_4^-$ verläuft analog zu der von $(OC)_5MnFBF_3$ (Kap. 1.2.) unter Disproportionierung:

$$4\,[(OC)_5Mn(C_2H_4)]^+BF_4^- \xrightarrow[2\ d]{150°C} 2MnF_2 + Mn_2(CO)_{10} + 10CO + 4BF_3 + 4C_2H_4$$

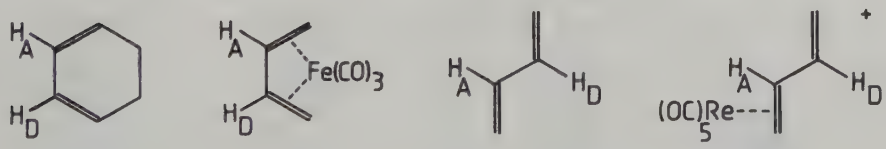
<u>Spektroskopische Eigenschaften von 31a bis 34</u>

Bei der Koordination der Mono-Olefine an die $Re(CO)_5^+$- bzw. die $Mn(CO)_5^+$-Einheit wird die $\nu$(C=C)-Bande um etwa 110 bzw. 100 $cm^{-1}$ nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Im $\eta^2$-Butadien-Komplex 34 liegt die $\nu$(C=C)-Schwingung der freien C=C-Doppelbindung bei 1628 $cm^{-1}$, die der koordinierten C=C-Doppelbindung bei 1529 $cm^{-1}$. Im freien Butadien bei ungestörter Konjugation der C=C-Doppelbindungen absorbiert die gekoppelte $\nu$(C=C)-Schwingung bei 1597 $cm^{-1}$ [202a]. Die breite $\nu(BF_4)$-IR-Bande liegt bei den Komplexen 31a bis 34 bei 1050-1060 $cm^{-1}$.

Die Koordination des Alkens  an $[Re(CO)_5]^+$ hat, verglichen mit dem freien Alken, eine Entschirmung des geminalen Protons $H_A$ zur Folge (Tab. 28). Die Koordinationsverschiebung von $H_A$ beträgt etwa 0,5 bis 0,6 ppm, für die Protonen $H_B$ und $H_C$ ist sie nahezu Null. Eine besonders deutliche Koordinationsverschiebung ebenfalls zu tiefem Magnetfeld wird für die allyl-ständigen

Protonen im Alkylrest R beobachtet. Die Kopplungskonstanten $^3J_{AB}$ und $^3J_{AC}$ sind im koordinierten Alken um 1-2 Hz kleiner als im freien Alken.

Das unkoordinierte Butadien ist ein AA'BB'CC'-Spinsystem. Nach $\eta^2$-Koordination des Butadiens in 34 liegt ein ABCDEF-Spinsystem vor. Bei 90 MHz ist das $^1$H-NMR-Spektrum 34 von höherer Ordnung, bei 200 MHz kann es größtenteils nach den Regeln 1. Ordnung interpretiert werden. In Abb.4 sind das beobachtete Spektrum (200 MHz) von 34 und das simulierte Spektrum abgebildet. Entkopplungsexperimente zeigen, daß das Proton $H_A$ mit $H_B$, $H_C$ und $H_D$ koppelt (siehe Tab. 28). Bei $H_F$ wird während des Entkopplungsexperiments die Feinstruktur besser erkennbar. Das Butadienmolekül in 34 liegt in der s-trans Konformation vor. Die Kopplungskonstante $^3J_{AD}$ = 10,2 Hz in 34 ist für diese s-trans Konformation typisch. Für die s-cis Konformation werden kleinere Kopplungskonstanten $^3J_{AD}$ gefunden[205] (4-5 Hz für $\eta^4$-Diene, 5-7 Hz für freie Diene):




| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $^3J_{AD}$: | 4,95 Hz[205] | 4,79 Hz[205] | 10,35 Hz[205] | 10,2 Hz |

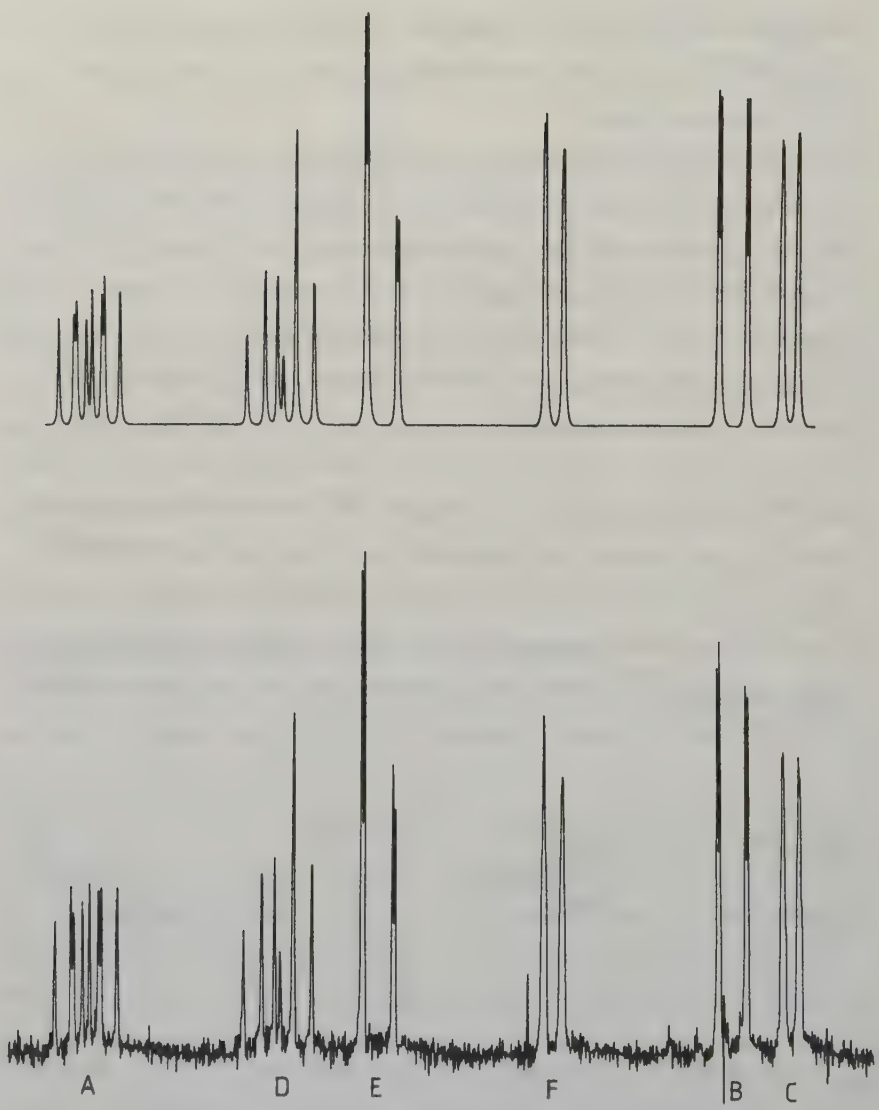



Abb. 4
Simuliertes und experimentelles $^{1}H$-NMR Spektrum von $[(OC)_5Re(\eta^2\text{-Buta-1,3-dien})]^+BF_4^-$ in Aceton-$d_6$ bei -20°C und 200 MHz.

Tab. 27

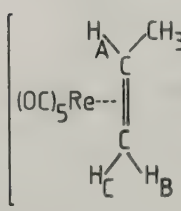
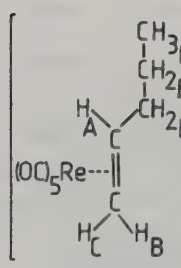
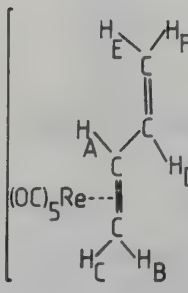
IR-Daten von 31a bis 34

| | ν(CO) | ν(CH) [b] | ν(C=C) [a] |
|---|---|---|---|
| $[(OC)_5Mn(C_2H_4)]^+BF_4^-$ (31a) | 2163m 2067vs br[a] | 3110w 3090sh 3040vw 3000w 2950vw | 1546vw |
| $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$ (31b) | 2174m 2055vs br[a] 2172m 2071vs[c] | 3115w 3090sh 3040vw 3000w 2950vw | 1538vw |
| $[(OC)_5Re(C_3H_6)]^+BF_4^-$ (32) | 2172m 2107sh 2050vs br[a] 2169m 2103w sh 2067vs[c] 2167m 2100w sh 2062vs[d] | 3090w 3035vw 3000sh 2975w 2925vvw | 1538w |
| $[(OC)_5Re(C_5H_{10})]^+BF_4^-$ (33) | 2168m 2105w sh 2057vs br[a] 2168m 2102w sh 2063vs br[d] | 3095w 3035w 2990sh 2965w/m 2940w 2910sh 2880w | 1530w |
| $[(OC)_5Re(C_4H_6)]^+BF_4^-$ (34) | 2168m 2104w 2055vs br[a] 2168m 2105w sh 2067vs 2050sh[c] | 3105w 3060vvw 3045w 3025vvw 2995w | 1529m 1628w |
| $[(OC)_5Re(Cyclohexen)]^+BF_4^-$ | 2174m 2055vs br[a] | 3075vw 3040vw 3015vw 2945w 2880vw | 1530w |

a) in Nujol b) in Hostaflon c) in $CH_3NO_2$ d) in Aceton

Tab. 28

$^1$H-NMR-Daten von 31a bis 34 (Standard: internes TMS)

| | Koordiniertes Alken $\delta$($^1$H) [ppm] | J [Hz] | Freies Alken $\delta$($^1$H) [ppm] | J [Hz] | KV [a)] |
|---|---|---|---|---|---|
| $[(OC)_5Mn(C_2H_4)]^+BF_4^-$ | 4,59 s [b) g)] | | 5,45 [b)] | | -0,86 |
| $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$ | 5,12 s [c)] | | 5,37 [c)] | | -0,25 |
|  | A 6,39 qqqq [c)] | 1H AB=15,4 | A 5,84 [c)] | AB=16,8 | 0,55 |
| | B 5,01 d,br | 1H AC= 8,8 | B 5,02 [d)] | AC=10,0 | -0,01 |
| | C 4,95 d,br | 1H AD= 5,8 | C 4,92 [d)] | AD= 6,3 | 0,03 |
| | D 2,55 d | 3H | D 1,68 | | 0,87 |
|  | A 6,24 m [h)] | | A 5,78 [c)] | AB=17,1 | |
| | B 5,01 m | | B 5,00 | AC=10,0 | |
| | C 4,88 m | | C 4,91 | AD= 6,6 | |
| | D 2,91 m | | D 2,01 | DE= 6,6 | |
| | E 1,73 m | | E 1,40 | DF~0,5 | |
| | F 1,03 t | | F 0,90 | EF= 7,1 | |
|  | A 6,87 ddd [e) d)] | 1H AB=15,1 | A 6,26 [f) 204)] | AB=16,90 [205)] | 0,61 |
| | B 5,13 dd | 1H AC= 8,4 | B 5,16 | AC=10,13 | -0,03 |
| | C 4,97 dd | 1H AD=10,2 | C 5,05 | AD=10,35 | -0,08 |
| | D 6,35 m | 1H AF=-0,5 | D 6,26 | AF=-0,86 | 0,09 |
| | E 6,08 dd | 1H BC= 0,2 | E 5,16 | BC= 1,70 | 0,92 |
| | F 5,61 d | 1H BE= 1,3 | F 5,05 | BE= 0,71 | 0,56 |
| | | CD=-0,6 | | CD=-0,86 | |
| | | CF= 1,1 | | CF= 1,27 | |
| | | DE=16,8 | | DE=16,90 | |
| | | DF=10,3 | | DF=10,13 | |

Fortsetzung von Tab. 28

a) Koordinationsverschiebung in ppm b) in $CD_3CN$ bei -40°C c) in Aceton-$d_6$
d) die Daten wurden aus einer Spektrensimulation gewonnen, Programm SIMEQ
e) in Aceton-$d_6$ bei -20°C und 200,13 MHz f) die angegebenen Daten sind auf den Standard TMS umgerechnet mit $\delta(^1H)$ von Cyclohexan = 1,43 ppm
g) Signal wahrscheinlich wegen paramagnetischer Verunreinigung etwas verbreitert.
h) in Aceton-$d_6$ bei -24°C und 90 MHz.

Tab. 29

$^1H$-NMR Daten von 35 bis 38 und $^{13}C\{^1H\}$-NMR Spektrum von 37.
Standard ist internes TMS.

| | | $\delta(^1H)$ [ppm] | $\lvert J \rvert$ [Hz] |
|---|---|---|---|
| $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ | (35) | 2,08 s a) | |
| $(OC)_5MnCH_2CH_2Mn(CO)_5$ | (38) | 2,11 s b) | |
| $(OC)_5Re-C(H_A)(H_G)-C(CH_3)(H_D)-Re(CO)_5$ | (37) | A 2,83 dd 1H a)<br>D 2,41 m 1H<br>G 2,04 dd } 4H<br>K 2,01 d } 4H | AD= 1,8<br>AG=11,4<br>DG=12,8<br>DK= 7,3 |
| $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ | (36) | 2,33 2,29 2,27 <u>2,23</u><br><u>1,98</u> 1,94 1,92 1,88 c).<br>2,35 <u>2,22</u> 2,15<br>2,09 <u>2,03</u> 1,89 d).<br>2,12 s br e) | |
| $HRe_3(CO)_{14}$ | | -15,37 s a) | |

| | $\delta(^{13}C)$ [ppm] |
|---|---|
| $(OC)_5ReCH(CH_3)CH_2Re(CO)_5$ (37) | 36,09 22,01 21,85 a) 188,56 f) 188,24 f) |

a) in $CD_2Cl_2$ b) in $CD_2Cl_2$ bei -41°C c) in $CD_2Cl_2$ bei -20°C und 200 MHz
d) in $CD_2Cl_2$ bei -21°C und 90 MHz, die intensivsten Signale sind unterstrichen
e) in $CD_2Cl_2$ bei 25°C und 90 MHz f) schwache Carbonylsignale

## 9. Reaktion von $[(OC)_5M'(Alken)]^+BF_4^-$ mit $[M'(CO)_5]^-$ (M'=Mn,Re)

### 9.1. Literaturübersicht von $C_nR_m$-verbrückten Komplexen $M(C_nR_m)M$

$C_1$-Brücken

206)

207)

208)

209)

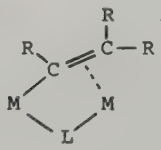
210)

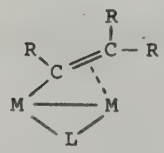
209a,211)

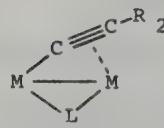
212)

M=C=M 213)

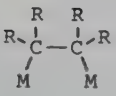
$C_{1,5}$-Brücken ($\sigma$,$\pi$)

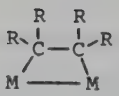

214)


215)

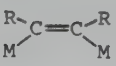

216)

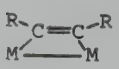
$C_2$-Brücken

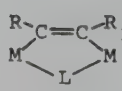

217)

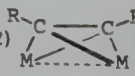

218)

210,219)


220)

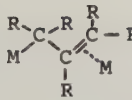

221)


222)


22

M-C≡C-M 224)

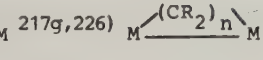
$C_{2,5}$-Brücken ($\sigma$, $\pi$)



225)

$C_n$-Brücken

$n \geqslant 3$

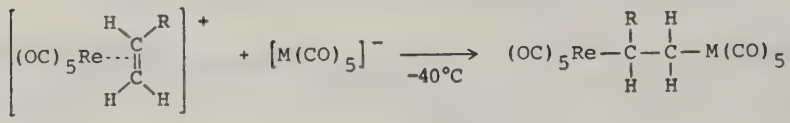
$M-(CR_2)_n-M$ 217g,226)  218a,c)

Durch Umsetzung von $2[L_mM]^-$ mit Hal-$(CR_2)_n$-Hal (n=1 [208a], n ⩾ 3 [226a]) erhält man die Alkan-diyl-verbrückten Komplexe $L_mM-(CR_2)_n-ML_m$ ohne Metall-Metall-Bindung. Für n=2 wird durch reduktive Eliminierung meist das Alken $R_2C=CR_2$ freigesetzt[226a,218c]. Im Falle Hal-$(CR_2)_n$-Hal = 1,2-dihalogenbenzocyclobuten (systematische Bezeichnung: 7,8-dihalogenbicyclo[4.2.0]-octa-1,3,5-trien) können die 1,2-Bismetallbenzocyclobutene [217a,218c] wegen der geringen Stabilität des Produkts der reduktiven Eliminierung (Benzocyclobutadien) isoliert werden. Eine allgemeiner anwendbare, bereits früher vorgeschlagene Methode [227] zur Darstellung von Komplexen des Typs $M-CR_2-CR_2-M$ ist die nukleophile Addition von Carbonylmetallaten an kationische Alken-Komplexe bei tiefer Temperatur. Auch durch oxidative Addition von $I-CH_2-CH_2-I$ an zwei Mol eines Pt(II)-Komplexes [217g] und durch z.T. photochemisch ausgelöste Insertion von Tetrafluorethen [217h-k,210] in Metall-Metall-Bindungen konnten sie erhalten werden.

## 9.2. Darstellung von 1,2-Alkandiyl-verbrückten Komplexen des Mangans und Rheniums

$[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+$ reagiert mit $[Re(CO)_5]^-$ zu dem gelben, sehr stabilen Komplex $(OC)_5Re-CH_2-CH_2-Re(CO)_5$ (35). 35 wurde bereits früher in unserem Arbeitskreis von B. Olgemöller aus $[cp(OC)_3W(C_2H_4)]^+$ und 2 Mol $[Re(CO)_5]^-$ erhalten [217d,e]. Dabei konnte auch

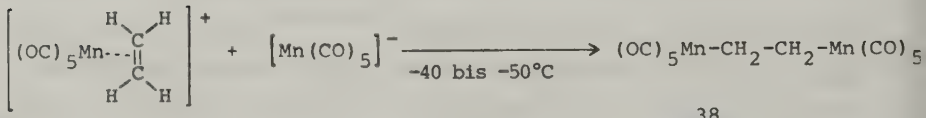
das Zwischenprodukt $[cp(OC)_3W\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Re(CO)_5]$ isoliert werden.



R = H, M = Re 35

R = H, M = Mn 36

R = $CH_3$, M = Re 37



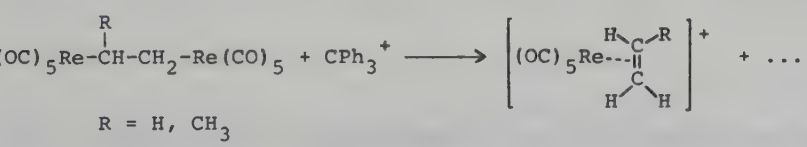
38

Während die Rheniumverbindung 35 thermisch sehr stabil ist, zersetzt sich 38 rasch bei Raumtemperatur auch im Festzustand unter Bildung von Ethen, $Mn_2(CO)_{10}$ und wenig CO und $CO_2$ (siehe exp. Teil). 38 zeigt im $^1$H-NMR-Spektrum bei -40°C ein scharfes Singulett bei 2,11 ppm. Ab -30 bis -25°C beginnt dieses Signal an Intensität zu verlieren und gleichzeitig tritt freies Ethen ( $\delta(^1H)$=5,42 ppm in $CD_2Cl_2$) neu auf. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis 20°C verschwindet das $^1$H-NMR Signal von 38 völlig. 38 liefert in THF mit $PPh_3$ bei -40°C bis 20°C $Mn_2(CO)_{10}$ und phosphanhaltige Mangancarbonyle. Ein Acylkomplex ließ sich nicht nachweisen, d.h. die Ethenabspaltung erfolgt rascher als die Wanderung eines $CH_2CH_2Mn(CO)_5$-Restes an das C-Atom eines CO-Liganden. $(OC)_5MnCH_3$ reagiert dagegen mit Phosphanen unter "CO-Insertion" zum entsprechenden Acetylkomplex [228].

In ihrer thermischen Stabilität stehen $(OC)_5ReCH(CH_3)CH_2Re(CO)_5$ (37) und $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ (36) zwischen 35 und 38. Bei der

langsamen Zersetzung von 37 im Festzustand entstehen unter anderem $Re_2(CO)_{10}$ und das bekannte $HRe_3(CO)_{14}$ [229]. In $CDCl_3$-, $CD_2Cl_2$- oder $C_6D_6$-Lösung setzt 37 bei Raumtemperatur im Laufe einiger Stunden allmählich Propen frei. In den chlorierten Lösungsmitteln bilden sich hauptsächlich $(OC)_5ReCl$ und wenig $Re_2(CO)_{10}$. Der Zerfall von 37 verläuft wahrscheinlich über $\cdot Re(CO)_5$-Radikale [230], von denen bekannt ist, daß sie Chloratome von chlorierten Kohlenwasserstoffen abstrahieren können. $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ (36) zersetzt sich bei Raumtemperatur in Lösung nach 1-2 h vollständig. Dabei entsteht hauptsächlich Ethen. Beim Erwärmen von 36 auf 40-50°C im statischen Vakuum sublimieren neben 36 vor allem $Mn_2(CO)_{10}$ und $(OC)_5Re\text{-}Mn(CO)_5$. $Re_2(CO)_{10}$ ist im Sublimat nach dem IR-Spektrum nur in sehr geringen Mengen enthalten.

$(OC)_5Re\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}Re(CO)_5$ reagiert mit $CPh_3^+$ nicht unter ß-$H^-$-Abstraktion. Statt dessen entsteht der Propenkomplex $[(OC)_5Re(C_3H_6)]^+$ (32). Nach Sublimation der Reaktionsprodukte wird außerdem $Re_2(CO)_{10}$ erhalten. Ein organisches Nebenprodukt, das in sehr geringen Mengen entsteht, ist Triphenylmethan (aus $\cdot CPh_3$ + Lösungsmittel?). Das organische Hauptprodukt wurde nicht aufgeklärt. Auch bei der Reaktion mit $(OC)_5Re\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Re(CO)_5$ wirkt $CPh_3^+$ als Einelektronenoxidationsmittel unter Bildung von $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+$ (31b).




Die Darstellung des Komplexes $[(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5]$ gelingt durch Umsetzung von $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+$ mit $[Mn(CO)_5]^-$. Vertauscht man die Metalle im Kation und Anion, so wird ein Gemisch von 35 und

38 erhalten:

(1) $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+ + [Mn(CO)_5]^- \xrightarrow[-40°C]{} (OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$

36

(2) $[(OC)_5Mn(C_2H_4)]^+ + [Re(CO)_5]^- \xrightarrow[-40°C]{} \frac{1}{2}\,(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5 +$

35

$\frac{1}{2}\,(OC)_5MnCH_2CH_2Mn(CO)_5$

38

Eine bemerkenswerte Analogie zu diesem Ergebnis wurde bei der Darstellung des "gemischten" Mangan-Rheniumcarbonyls $(OC)_5Re\text{-}Mn(CO)_5$ beobachtet. Nur bei der Umsetzung von $(OC)_5ReX$[231] (X=Cl,Br) oder $[Re(CO)_6]^+$ [112b] mit $[Mn(CO)_5]^-$ entsteht $(OC)_5Re\text{-}Mn(CO)_5$ als Hauptprodukt, während $(OC)_5MnX$ mit $[Re(CO)_5]^-$ die symmetrischen Carbonyle $Re_2(CO)_{10}$ und $Mn_2(CO)_{10}$ liefert.
In 36 läßt sich die $Mn(CO)_5$-Gruppe durch das stärkere Nukleophil $[Re(CO)_5]^-$ verdrängen:

$$(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5 + [Re(CO)_5]^- \xrightarrow[-40°C]{} (OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5 + [Mn(CO)_5]^-$$

Wenn man annimmt, daß bei den Umsetzungen nach Gleichung (1) und (2) zunächst stets der "gemischte" Komplex $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ entsteht, lassen sich die obigen Befunde leicht erklären: Solange das starke Nukleophil $[Re(CO)_5]^-$ noch im Reaktionsgemisch vor-

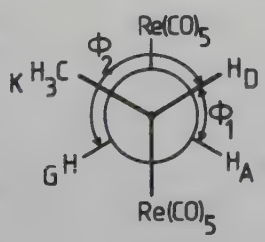
liegt, entstehen die Produkte der thermodynamischen Kontrolle (35 und 38). Mit dem schwächeren Nukleophil $[Mn(CO)_5]^-$ ist die Reaktion kinetisch kontrolliert. Die Reaktion (1) bleibt auf der Stufe des "gemischten" Carbonyls 36 stehen, da das Anion $[Mn(CO)_5]^-$ im Gegensatz zu $[Re(CO)_5]^-$ nicht mit 36 zu reagieren vermag. Auch die $[M(CO)_3cp]$-Gruppe (M=Mo,W) wird in den Verbindungen $(OC)_5ReCH_2CH_2M(CO)_3cp$ von $[Re(CO)_5]^-$ substituiert[217d,e]. In Übereinstimmung hiermit gilt für die Abstufung der Nukleophilie[232]:

$$[Re(CO)_5]^- \gg [W(CO)_3cp]^- > [Mn(CO)_5]^- > [Mo(CO)_3cp]^- .$$

Für die Darstellung von "gemischten" Verbindungen des Typs $[L_nM-M'L_m]$ ist es meist günstiger, das schwächere der beiden möglichen Nukleophile $[M'L_m]^-$ und $[ML_n]^-$ mit dem jeweiligen Komplex $[L_nMHal]$ bzw. $[L_mM'Hal]$ umzusetzen[233]. Dies gilt auch für die Reaktionen (1) und (2).
$[(OC)_5Re-N\equiv C-CH_3]^+BF_4^-$ und $\left[(OC)_5Re-O=C\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}\right]^+BF_4^-$ reagieren mit $[Re(CO)_5]^-$ bei -40°C unter Substitution von $CH_3CN$ bzw. $(CH_3)_2CO$. Wir konnten nur $Re_2(CO)_{10}$, aber keine Komplexe mit Brückenliganden isolieren.

9.3. Spektroskopische Eigenschaften der Komplexe 35 - 38

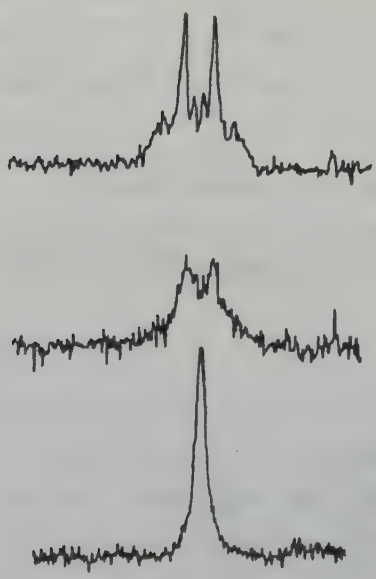
Der Komplex $(OC)_5Re-CH(CH_3)-CH_2-Re(CO)_5$ (37) ist ein $ADGK_3$-Spinsystem (bei 200 MHz). Die beiden Methylenprotonen $H_A$ und $H_G$ sind diastereotop.




37

Entkopplungsexperimente zeigen, daß das Proton $H_A$ mit $H_D$ und $H_G$ koppelt. Aus der Karplus-Conroy-Kurve und den Kopplungskonstanten $J_{AD}$ = 1,8 Hz und $J_{DG}$ = 12,8 Hz folgt, daß der Diederwinkel $\Phi_1$ etwa 60-90°, $\Phi_2$ etwa 160-180° beträgt. 37 liegt in Lösung also in der oben gezeigten, gestaffelten anti-Konformation vor. Dies entspricht wegen des großen Raumanspruchs der $Re(CO)_5$-Einheiten auch den Erwartungen. Im Massenspektrum von 37 (siehe exp. Teil) wird der Molekülpeak nicht beobachtet.

Das temperaturabhängige $^1$H-NMR-Spektrum von $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ (36) zeigt Abb. 5 . 36 ist ein unsymmetrisch 1,2-disubstituiertes Ethanderivat, das ein AA'BB'-Spinsystem darstellt. Bei tiefen Temperaturen wird in $CD_2Cl_2$-Lösung ein symmetrisches Multiplett beobachtet, das bei 20°C zu einem breiten Singulett zusammenfällt. Nach erneutem Abkühlen auf ca. -20°C erhält man wieder das ur-



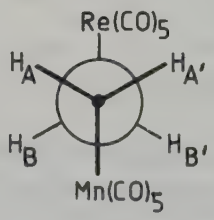




Abb. 5
$^1$H-NMR Spektren von $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ in $CD_2Cl_2$ bei 90 MHz und verschiedenen Temperaturen.

Tab. 30

IR-Daten von 35 bis 37 und $HRe_3(CO)_{14}$

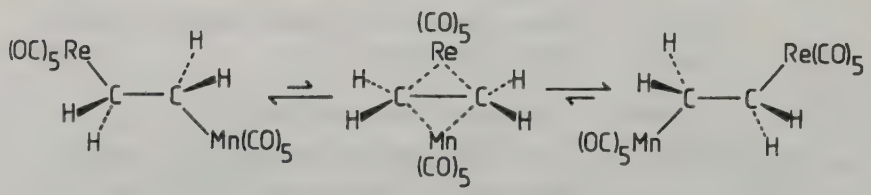
| | | [$cm^{-1}$] |
|---|---|---|
| 35 | $\nu$ (CO) a) | 2111m 2039m 2010s 1991s 1982s 1968s 1916vw sh |
| | $\nu$ (CO) b) | 2111m 2033vw 2012vs 1980s 1971vw sh 1938vw |
| | $\nu$ (CH) c) | 2930vw 2905w 2825vw |
| | weitere Banden c) | 1113m1084vw 1038vw 1019vw 952m |
| 36 | $\nu$ (CO) c) | 2125w/m 2096m 2041s 2027sh 1972vs 1925vw sh |
| | $\nu$ (CO) b) | 2123w 2095m 2040vw br 2013vs 1999m 1984s 1966vw 1943w/vw |
| | $\nu$ (CH) c) | 2950vw 2925w 2835vw |
| | weitere Banden c) | 1105m 1019w 988w 950w |
| | $\delta$ (MnCO) c) | 665sh 650s |
| | $\delta$ (ReCO) c) | 598s 583s |
| 37 | $\nu$ (CO) b) | 2109m 2037vw 2032vw 2012vs 1999vw 1980s 1970vw sh 1938vw |
| | $\nu$ (CH) c) | 2965sh 2945vw sh 2930w 2890w 2865sh 2855w 2815vw |
| | $\delta$ ($CH_3$) c) | 1458vw 1447w 1369m |
| | weitere Banden c) | 1109m 1083w 1037w 1005w 952m |
| $HRe_3(CO)_{14}$ | $\nu$(CO) c) | 2150w 2103m 2086vw 2052sh 2038vs 2017s 2000sh 1993sh 1982vs 1970sh 1956vs/s 1948sh 1944s 1919s 1883vvw |
| | $\nu$(CO) b) | 2146vw 2102w 2049s 2019sh 2015m 1994s/m br 1977w 1968w 1957vw 1932m |

a) in Nujol b) in Cyclohexan c) in KBr

sprüngliche, symmetrische Multiplett. Da 36 bei Raumtemperatur in Lösung nur begrenzt stabil ist, bildet sich immer irreversibel auch etwas Ethen und geringe Mengen anderer, nicht identifizierter wasserstoffhaltiger Produkte. Unsymmetrisch 1,2-disubstituierte Ethane $X-CH_2-CH_2-Y$ bleiben im allgemeinen auch bei rascher Rotation um die C- C-Achse AA'BB'- oder AA'XX'-Spinsysteme [234]. Für die Temperaturabhängigkeit des $^1H$-NMR-Spektrums von 36 bieten sich folgende Erklärungen an:

a) die Differenz der chemischen Verschiebungen ( $\nu_A - \nu_B$) der Protonen $H_A$ und $H_B$ wird mit steigender Temperatur kleiner, so daß bei 20°C nahezu ein $A_4$-Spinsystem vorliegt

b) ein dynamischer Prozeß, bei dem die $Mn(CO)_5$- und die $Re(CO)_5$-Einheit ihre Plätze wechseln.

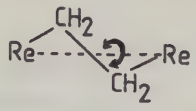



Im Grenzfall des raschen Austausches liegt ein $A_4$-Spinsystem vor.

9.4. Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse von $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$-

Eine früher bei Raumtemperatur durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ [217e] ließ wegen der großen thermischen Parameter keine eindeutige Diskussion der Bindungsverhältnisse zu. Die anisotropen thermischen Parameter deuteten auf eine

Drehschwingung der Brücke im Sinne




hin, die zu einer Verkürzung des C(6)-C(6a)-Abstands und zu einer Aufweitung des Re-C(6)-C(6a)-Winkels führen kann. Durch die Tieftemperatur-Messung von U. Nagel und M. Steimann wurden nunmehr genauere kristallographische Daten erhalten.

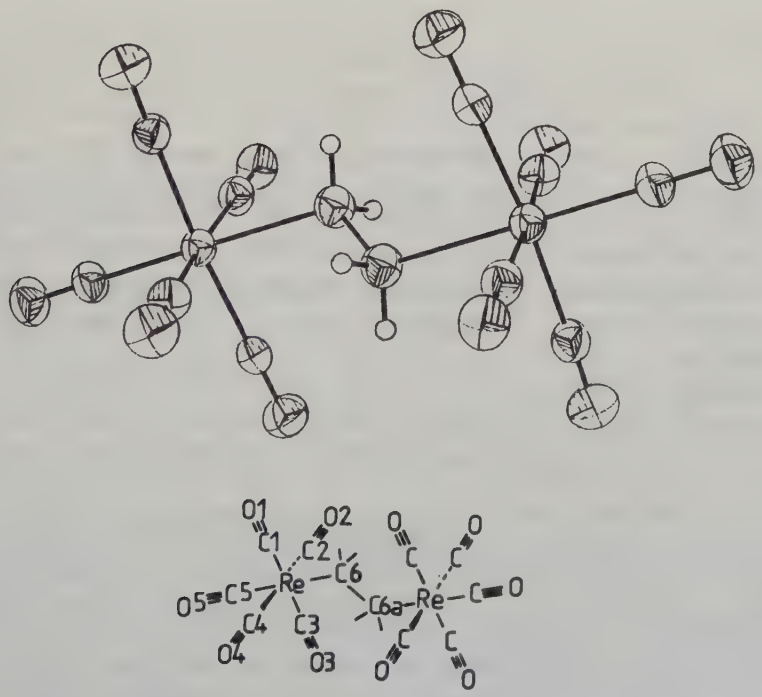



Abb. 6. Molekülstruktur von $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

Tab. 31

Bindungsabstände [pm] in $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Re - C(1) | 199,3(7) | C(1) - O(1) | 113,2(10) | C(6) - C(6a) | 152,2(17) |
| Re - C(2) | 198,7(8) | C(2) - O(2) | 114,7(11) | | |
| Re - C(3) | 199,9(8) | C(3) - O(3) | 114,6(11) | | |
| Re - C(4) | 199,1(9) | C(4) - O(4) | 113,4(12) | | |
| Re - C(5) | 196,5(8) | C(5) - O(5) | 114,1(10) | | |
| Re - C(6) | 230,4(8) | | | | |

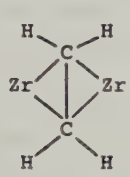
Tab. 32

Winkel (Grad) in $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$.

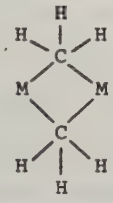
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C(1)-Re-C(2) | 89,4(3) | C(3)-Re-C(4) | 89,3(4) | Re-C(1)-O(1) | 180,0(11) |
| C(1)-Re-C(3) | 173,8(3) | C(3)-Re-C(5) | 92,4(3) | Re-C(2)-O(2) | 179,5(8) |
| C(1)-Re-C(4) | 89,7(3) | C(3)-Re-C(6) | 84,3(3) | Re-C(3)-O(3) | 178,1(8) |
| C(1)-Re-C(5) | 93,8(3) | C(4)-Re-C(5) | 92,5(3) | Re-C(4)-O(4) | 178,2(7) |
| C(1)-Re-C(6) | 89,5(3) | C(4)-Re-C(6) | 89,2(3) | Re-C(5)-O(5) | 178,6(7) |
| C(2)-Re-C(3) | 91,0(4) | C(5)-Re-C(6) | 176,3(3) | Re-C(6)-C(6a) | 116,7(8) |
| C(2)-Re-C(4) | 174,7(3) | | | | |
| C(2)-Re-C(5) | 92,8(3) | | | | |
| C(2)-Re-C(6) | 85,6(3) | | | | |

**35** erweist sich als ein in der gestaffelten Konformation vorliegendes, 1,2-bis-metalliertes Ethanderivat. Der C(6)-C(6a)-Abstand der Ethandiyl-Brücke von 152 pm entspricht dem C-C-Abstand im Ethan (153 pm). Der aufgeweitete Winkel Re-C(6)-C(6a) (116,7°) kann mit dem Raumbedarf der beiden $Re(CO)_5$-Einheiten erklärt werden. Der ungewöhnliche Zr-C-C-Winkel von 75,9° in $[Et_3AlCl(cp)_2\underline{Zr}-\underline{CH_2}-\underline{CH_2}-Zr(cp)_2ClAlEt_3]$ (**A**)[217b] läßt sich mit dem in **35** kaum vergleichen, da es sich dort um eine Elektronen-

mangel-Verbindung handelt. Diese Zirkoniumverbindung (A) läßt sich den bekannten Methyl-verbrückten Elektronenmangel-Verbindungen vom Typ (B) an die Seite stellen.



(A)



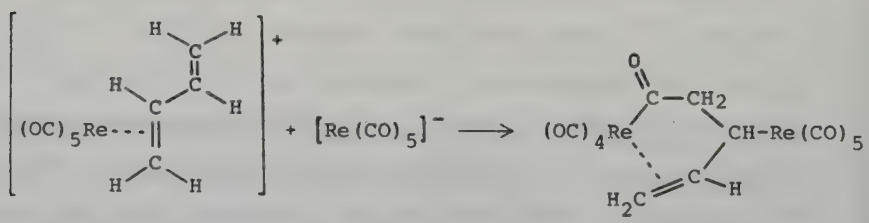
(B)

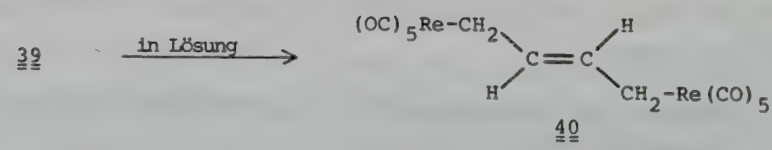
Damit werden die Zr-C-C-Winkel von 75,9° in (A) verständlich.
Bei den Dimetallacyclobutanderivaten $\left[(OC)_4Os-Os(CO)_4 \atop CH_2-CHR\right]$ (R=H [218a] (C), $CO_2CH_3$ [218b] (D)) ergeben sich die kleinen Os-C-C-Winkel ((C): 105,7° und 103,8° bzw. (D): 106,5° und 103,5°) durch die Os-Os-Bindung. Wie in 35 werden auch in (A), (C) und (D) für die Ethandiyl-Brücke typische C-C-Einfachbindungsabstände gefunden ((A): 155 pm, (C): 153 pm, (D): 152 pm).
Die Re-C(6)-σ-Bindung in 35 (230,4 pm) und in $(OC)_5\underline{Re}-\underline{C}H_3$ (230,8 pm) [142] sind gleich lang. Wie bei $(OC)_5ReCH_3$ [142] sind in 35 die vier äquatorialen CO-Liganden der $Re(CO)_5$-Einheit in Richtung des Alkylrestes gebeugt. Der als Elektronendonor wirkende Ethandiyl-Ligand verkürzt wegen einer stärkeren Re-C(5)≡O(5)-Rückbindung die trans-ständige Re-C(5)-Bindung. Sie ist um etwa 3 pm kürzer als die zu einem Carbonyl-Liganden trans-ständigen Re-C-Bindungen.

### 9.5. Reaktion von $[(OC)_5Re(\eta^2\text{-Buta-1,3-dien})]^+BF_4^-$ (34) mit $[Re(CO)_5]^-$

An Metall koordinierte Alkene sind gegenüber nukleophilem Angriff aktiviert [235]. Bei der Addition an koordiniertes Buta-1,3-dien gibt

es zwei Reaktionsmöglichkeiten, die 1,2-Addition und die 1,4-Addition. $[(OC)_5Re(\eta^2\text{-Buta-1,3-dien})]^+BF_4^-$ (34) reagiert mit $[Re(CO)_5]^-$ bei -40 bis -50°C nahezu ausschließlich zum 1,2-Additionsprodukt bzw. dem Produkt der "CO-Insertion" (39). 39 ist das Ergebnis der kinetischen Reaktionskontrolle, d.h. 39 bildet sich rascher als das 1,4-Additionsprodukt. 39 ist in Lösung bei Raumtemperatur nicht beständig und wandelt sich unter erstaunlich milden Bedingungen (Raumtemperatur) in das thermodynamisch stabilere 1,4-Additionsprodukt (40) um. Bereits nach wenigen Stunden hat sich ein deutlicher Anteil von 39 umgelagert, nach einigen Tagen ist die Reaktion 39→40 vollständig. In $CH_2Cl_2$ entsteht daneben in geringen Mengen $(OC)_5ReCl$. Es gibt $^1$H-NMR-spektroskopische Hinweise dafür, daß bei der Umlagerung 39→40 intermediär ein allerdings nicht rein isoliertes drittes Isomeres ( $\delta(^1H)$ in $CD_2Cl_2$: 7,19 m,1H; 3,73 d (J=9,0 Hz) 1H; 3,65 d (J=14,9 Hz) 1H; 2,8-2,0 unsymmetrisch, m, 3H) entsteht. Das $^1$H-NMR Spektrum dieses 3. Isomeren ist dem von 39 sehr ähnlich.



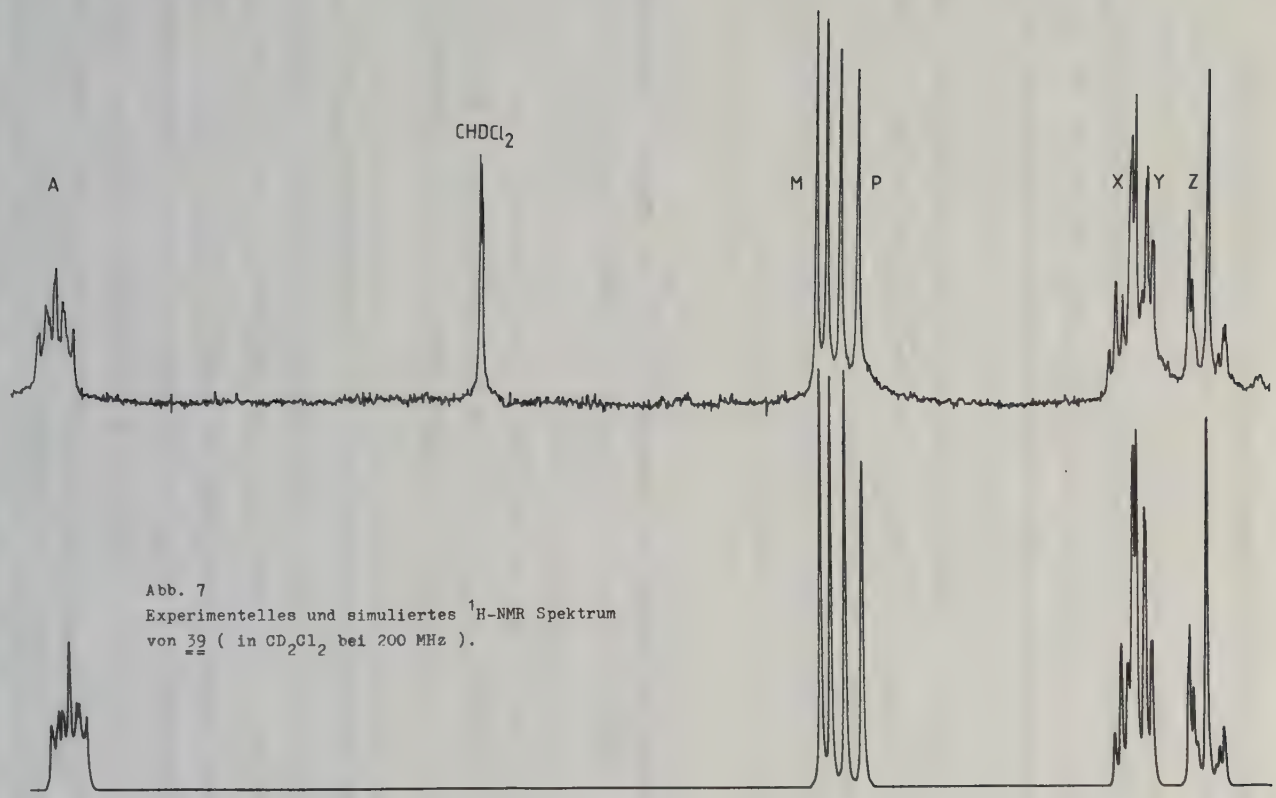
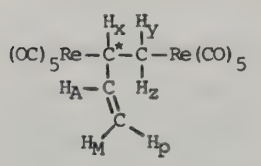


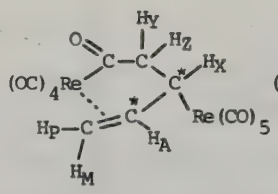

Abb. 7
Experimentelles und simuliertes $^{1}$H-NMR Spektrum von **39** ( in $CD_2Cl_2$ bei 200 MHz ).

Spektroskopische Eigenschaften und Struktur von 39 und 40

Das experimentelle und das simulierte $^1$H-NMR Spektrum von 39 sind in Abb. 7 abgebildet. 39 ist ein AMPXYZ-Spinsystem. Alle 6 Protonen besitzen verschiedene chemische Verschiebung, die beiden Methylenprotonen sind diastereotop. Die in Tab. 33 angegebenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden aus der Spektrensimulation gewonnen, der AMP-Teil kann auch nach den Regeln 1. Ordnung interpretiert werden. Die Strukturvorschläge 39/1 bis 39/3 sind AMPXYZ-Spinsysteme und stellen Konstitutionsisomere dar. Das $^1$H-NMR-Spektrum von 39 zeigt, daß nur eine der fünf vorgeschlagenen Strukturen (39/1, je zwei Diastereomere von 39/2 und 39/3) vorliegt (als Enantiomerenpaar).

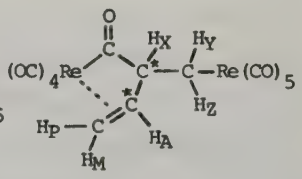


39/1



39/2

2 Diastereomere



39/3

2 Diastereomere

Aus Entkopplungsexperimenten folgt, daß das Proton $H_A$ mit $H_M$, $H_P$, $H_X$ und $H_Y$ koppelt. Die Kopplung $^4J_{AY}$ über vier $\sigma$-Bindungen ist mit 1,1 Hz recht groß. Dies spricht für eine W-förmige Zick-Zack Anordnung dieser vier Bindungen zwischen $H_A$ und $H_Y$[236]. Diese W-Anordnung ist bei 39/1, aber auch bei je einem Diastereomeren von 39/2 und 39/3 möglich. Die Kopplungskonstanten $J_{AM}(=^3J_{cis})$ und $J_{AP}(=^3J_{trans})$ in 39 sind etwas kleiner als bei freien Alkenen. Dies wird auch bei den Komplexen $[(OC)_5Re(Alken)]^+$ und in geringem Ausmaß bei $[Ag(Alken)_2]^+$[239] beobachtet und spricht daher

eher für die Strukturen 39/2 oder 39/3 mit einer an das Rhenium koordinierten C=C-Doppelbindung.

| [Hz] | $H_2C=CH-CH_2-Re(CO)_5$ [237] | Propen [238] | But-1-en [238] | Pent-1-en | Hex-1-en [238] | Buta-1,3-dien [205] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $^3J_{trans}$ | 16,5 | 16,81 | 17,23 | 17,1 | 17,03 | 16,90 |
| $^3J_{cis}$ | 9,5 | 10,02 | 10,32 | 10,0 | 10,23 | 10,13 |

| [Hz] | 39 | $[(OC)_5Re(Propen)]^+$ 32 | $[(OC)_5Re(Buta-1,3-dien)]^+$ 34 | |
|---|---|---|---|---|
| $^3J_{trans}$ | 14,7 | 15,4 | 15,1[a)] | 16,8[b)] |
| $^3J_{cis}$ | 8,9 | 8,8 | 8,4[a)] | 10,3[b)] |

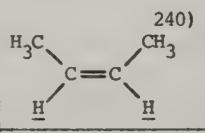
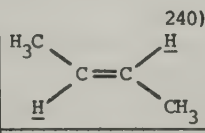
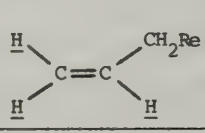
a) koordinierte C=C-Bindung b) freie C=C-Bindung

39/2 und 39/3 können aus 39/1 entstehen durch intramolekularen Angriff der C=C-Doppelbindung an einem der beiden Rheniumatome und Alkylwanderung zu einem CO-Liganden. Im Gegensatz zum Mangan werden solche Alkylwanderungen beim Rhenium nur selten beobachtet.[172b)] Im IR-Spektrum von 39 tritt bei 1595 $cm^{-1}$ eine mittelstarke, bei 1514 $cm^{-1}$ eine schwache Bande auf. Sie können einer $\nu$(C=O)- und einer $\nu$(C=C) Schwingung einer koordinierten C=C-Doppelbindung zugeordnet werden und stützen die Strukturvorschläge 39/2 bzw. 39/3. Die Struktur 39/1 erklärt die schwache Bande nicht, die mittelstarke Bande bei 1595 $cm^{-1}$ könnte als $\nu$(C=C) Schwingung der freien C=C-Doppelbindung interpretiert werden. Alle Ethandiyl-Komplexe 35 - 37 und auch 40 lösen sich etwas in Cyclohexan und lassen sich von einer Kieselgelsäule mit $CH_2Cl_2$ hervorragend eluieren. 39 ist unlöslich in Cyclohexan und wandert auf einer Kieselgelsäule mit $CH_2Cl_2$ nicht. Auch diese Eigenschaften von 39 sprechen für die polareren Strukturen 39/2 bzw. 39/3. Eine Unter-

scheidung zwischen 39/2 und 39/3 ist mit den vorliegenden Daten nicht möglich. 39/2 ist zwar spannungsärmer als 39/3, aber andererseits ist ein hoher Energieinhalt von 39 mit der Umlagerung 39 → 40 gut vereinbar.

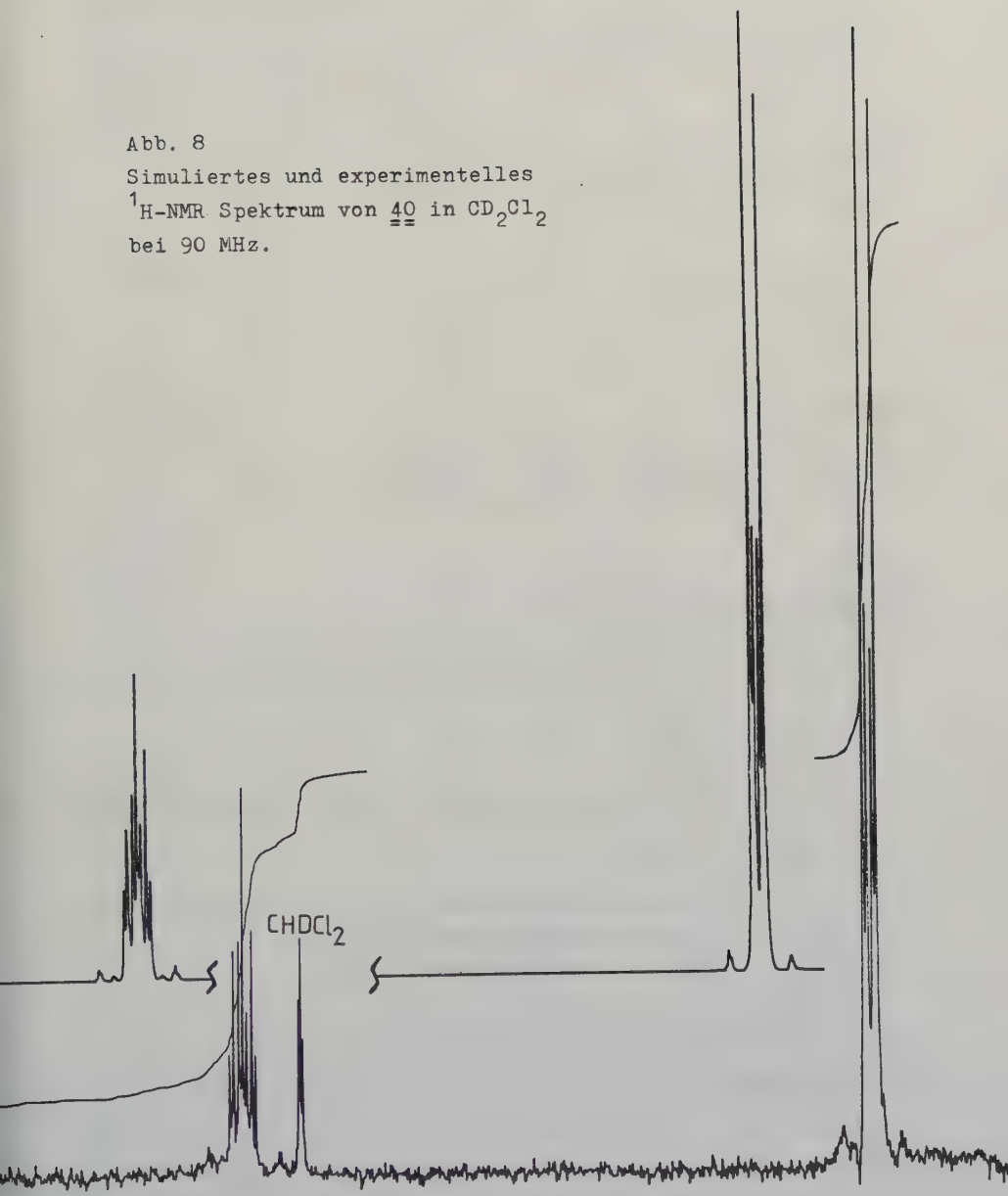
40 ist ein $AA'X_2X_2'$-Spinsystem (Abb. 8, Tab. 33).

Das gefundene $AA'X_2X_2'$-Spinsystem ist mit der trans- und der cis-Form von 40 erklärbar. Die Größe der Kopplungskonstante $J_{AA'}$ ($={}^3J_{trans}$) = 15,7 Hz spricht für die trans-Konfiguration.

| [Hz] | 40 |  240) |  240) |  237) |
|---|---|---|---|---|
| ${}^3J_{trans}$ | 15,7 | | 15,09 | 16,5 |
| ${}^3J_{cis}$ | | 10,88 | | 9,5 |

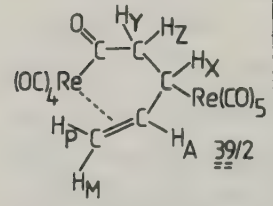
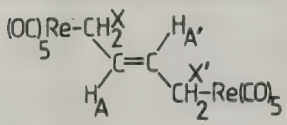
In Übereinstimmung mit der trans-Struktur kann für 40 (vereinfacht Punktgruppe $C_{2h}$) die C=C-Schwingung (Rasse $A_g$) im IR-Spektrum nicht beobachtet werden. Im Massenspektrum tritt der Molekülpeak von 40 nur äußerst schwach auf. Das intensivste, metallhaltige Fragment ist $\left[(OC)_3Re\text{-----}\begin{matrix}CH_2{=}CH\\ |\\ CH_2{=}CH\end{matrix}\right]^+$ (siehe Tab. 35).

Abb. 8
Simuliertes und experimentelles
$^1$H-NMR Spektrum von **40** in $CD_2Cl_2$
bei 90 MHz.



Tab. 33

$^1$H-NMR Daten von 39 und 40 in $CD_2Cl_2$ aus Spektrensimulationen. Standard ist internes TMS.

| | δ [Hz] | δ [ppm] | | | | J [Hz] |
|---|---|---|---|---|---|---|
|  39/2 | A | 1417,2 | 7,08 | dddd | 1H | AM 8,9 |
| | M | 774,7 | 3,87 | d | 1H | AP 14,7 |
| | P | 750,6 | 3,75 | d | 1H | AX 5,5 |
| | X | 513,7 | 2,57 | m | 3H | AY 1,1 |
| | Y | 503,4 | 2,52 | | | MX -0,5 |
| Strukturvorschläge 39/1 und 39/3 siehe Text | Z | 449,5 | 2,25 | | | PX -0,8 |
| | (bei 200,13MHz) | | | | | XY 6,1 |
| | | | | | | XZ 12,3 |
| | | | | | | YZ -13,1 |
|  | A | 508,05 | 5,67 | m | 2H | AA' 15,7 |
| | A' | 508,05 | 5,67 | | | AX'=A'X -1,4 |
| | X | 167,2 | 1,87 | m | 4H | AX=A'X' 8,7 |
| | X' | 167,2 | 1,87 | | | XX' 0,8 |

Tab. 34

IR-Daten von 39 und 40 in KBr

| | | [cm$^{-1}$] |
|---|---|---|
| 39 | ν(CO) | 2132m/w 2082m/w 2067vw 2037s 2017sh 2007sh 1981vs 1932sh 1920s/m |
| | ν(C=O) | 1595m |
| | ν(C=C) | 1514w |
| | ν(CH) | 3045vvw 3020vw/vvw 2975vw/vvw 2935vw 2930sh 2880vvw 2850sh |
| | weitere Banden | 1080w 1039vw 1009w 969w 944vw 886m |
| 40 | ν(CO) | 2120m 2030sh 1993vs 1960s 1923vw |
| | ν(CO) a) | 2119w 2014vs 2002m 1983sh 1980s 1938vw |
| | ν(CH) | 2995vw 2925vw/w 2900w 2860sh 2815vw |
| | weitere Banden | 1097m 1059vw 1024vw 960m 950w |

a) in Cyclohexan

Tab. 35

Massenspektrum von 40 (EI,70eV,50-60°C,Direkteinlaß). Siehe auch Bemerkung von Tab. 16.

$Re(CO)_nC_4H_6^+$

| n | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| m/e | 381 | 353 | 325 | 297 | 269 | 241 |
| Int. | 16 | 45 | 100 | 77 | 34 | 15 |

$Re_2(CO)_nC_4H_6^+$

| n | 10 | 8 | 7 | 6 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| m/e | 706 | 650 | 622 | 594 | 566 |
| Int. | <0,1 | 12 | 2 | 1-2 | <1 |

$Re_2(CO)_nC_4H_4^+$

| n | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| m/e | 592 | 564 | 536 | 508 | 480 | 452 | 424 |
| Int. | 7 | 30 | 21 | 16 | 27 | 22 | 36 |

$Re_2(CO)_n^+$

| n | 10 | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| m/e | 652 | 568 | 540 | 512 | 484 | 456 | 428 | 400 | 372 |
| Int. | <1 | 6 | 6 | 5 | 7 | 5 | 5 | 2 | 13 |

| | $Re^+$ | $ReH^+$ | $ReC^+$ | $ReCH^+$ | $C_4H_6^+$ | $C_4H_5^+$ | $CO^+,N_2^+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| m/e | 187 | 188 | 199 | 200 | 54 | 53 | 28 |
| Int. | 35 | 3 | 12 | 5 | >100 | >100 | >100 |

Auch die Fragmente $Re(CO)_n^+$ und $HRe(CO)_n^+$ (n=5 bis 1) treten im Massenspektrum mit geringer Intensität auf. Wegen Überlappungen sind die Isotopenmuster z.T. verfälscht. Die Isotopenmuster von $Re_2(CO)_n$, $Re_2(CO)_{n-2}C_4H_6$ und $Re_2(CO)_{n-2}C_4H_4$ überlappen mit $\Delta$(m/e) = 2. Unter Zuhilfenahme der äußeren, nicht überlappenden Isotopenpeaks wurden die Intensitäten der intensivsten Isotopenpeaks um die Intensitätsbeiträge der Nachbarfragmente korrigiert. In der Tabelle sind diese korrigierten Werte angegeben.

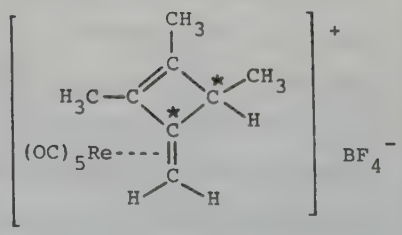
## 10. Umsetzung von $(OC)_5MFBF_3$ (M=Mn,Re) mit Alkinen

Die metallorganischen Lewissäuren "$[cp(OC)LFe]^+$" und "$[cp(OC)_2LMo]^+$" (L=CO,$PR_3$) reagieren mit Alkinen zu den kationischen $\pi$-Alkinkomplexen.[241,15,80] Neben der Bildung von $\pi$-Alkinkomplexen [242] kann bei der Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit Alkinen z.B. Cyclodimerisierung (zu Cyclobutadien-[243], Metallacyclopentadien-[244], Cyclobutencarbenkomplexen [245]), Cyclooligomerisierung[246], Oligomerisierung[247] - auch unter Einschiebung von CO - auftreten.

### 10.1. Reaktion von $(OC)_5ReFBF_3$ mit Alkinen

Die Reaktion von $(OC)_5ReFBF_3$ mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (die IR-Daten des Öls weisen auf Koordination des Keto-Sauerstoffatoms an das Metall hin) und Hex-1-in führte zu öligen Produkten. In beiden Fällen wurde nach Umkristallisieren aus THF der Komplex $[(OC)_5Re(THF)]^+BF_4^-$ (7) gewonnen. Die Alkine Diphenylacetylen und But-2-in vermögen in einer Nitromethanlösung von $(OC)_5ReFBF_3$ das an Rhenium koordinierte Nitromethan nicht zu substituieren, so daß nur $[(OC)_5Re(O_2NCH_3)]^+BF_4^-$ (8) kristallin isoliert werden konnte.

$(OC)_5ReFBF_3$ reagiert mit But-2-in nicht zu einem kationischen $\pi$-Alkin-Komplex, sondern zu dem Komplex 41 mit einem Methylencyclobuten-Liganden.



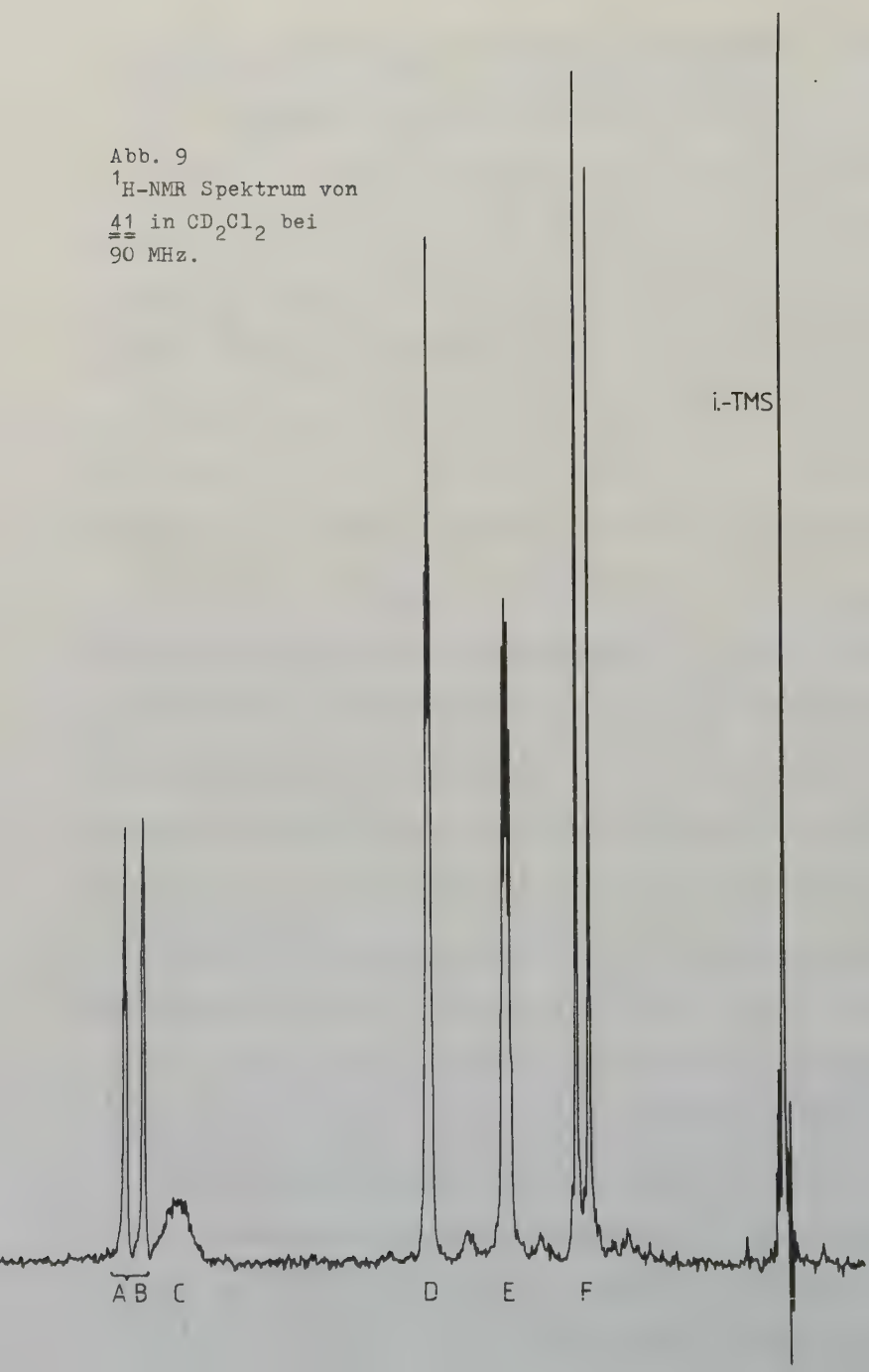

41

Über eine entsprechende Dimerisierung von Diethylacetylen, katalysiert mit $[HNi(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]OCOCF_3$, wurde von Inoue et al. berichtet[248]; neben Cyclotrimerisierungsprodukten wurde 1,2,3-Triethyl-4-ethylidencyclobut-1-en isoliert. 1,2,3-Trimethyl-4-methylencyclobut-1-en bildet sich u.a. bei der thermischen Zersetzung von Tetramethylcyclobutadien-Nickelkomplexen[249]. Die Lewissäure $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ katalysiert dagegen die Cyclisierung von Dimethylacetylen zu Hexamethyldewar-Benzol, Hexamethylbenzol, Oktomethylcyclooctatetraen u.a.[250]; bei tiefen Temperaturen wurden Tetramethylcyclobutadien-$\sigma$-$AlX_3$ Komplexe isoliert[251].

Der Ligand in **41** wurde durch Umsetzung von **41** mit Halogenidionen (NaI in Aceton-$d_6$ Lösung oder $AsPh_4Cl$ in $CD_2Cl_2$) freigesetzt und $^1$H-NMR-spektroskopisch als 1,2,3-Trimethyl-4-methylencyclobut-1-en an Hand dessen bekannter NMR-Daten[252] identifiziert. Im Massenspektrum von **41** wird der Molekülpeak des freien Liganden $C_8H_{12}$ gefunden. Der Vergleich der $^1$H-NMR-Daten von **41** mit denen des freien Liganden (Tab. 36) spricht für eine Bindung der exocyclischen Doppelbindung an das Rheniumatom. Bei einer Koordination der endocyclischen Cyclobuten-Doppelbindung sollten sich die Signale der Methylgruppen D und E (Tab. 36) gegenüber dem freien Liganden deutlich verschieben, wie z.B. für $[(OC)_5Re(Propen)]^+$ (**32**) und $[(OC)_5Re(Pent\text{-}1\text{-}en)]^+$ (**33**) gefunden wurde. Die Koordinationsverschiebung der Methylgruppe beträgt für **32** 0,87 ppm, die der allylischen $CH_2$-Gruppe in **33** 0,90 ppm (in Aceton-$d_6$), während für **41** nur 0,45 bzw. 0,18 ppm gefunden wird. Zudem ist bekannt, daß höher alkylsubstituierte Alkene nur schwach koordinieren[253].

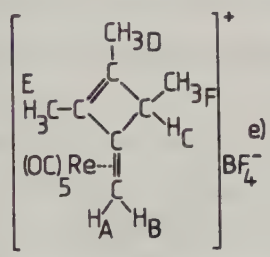
**41** enthält zwei chirale C-Atome. So könnten Diastereomere als Enantiomerenpaare auftreten. Im $^1$H-NMR-Spektrum von **41** (Abb.9) findet man jedoch keinen Hinweis für Diastereomere. Die $\nu$(C=C)-

Abb. 9
$^1$H-NMR Spektrum von
41 in $CD_2Cl_2$ bei
90 MHz.



Tab. 36

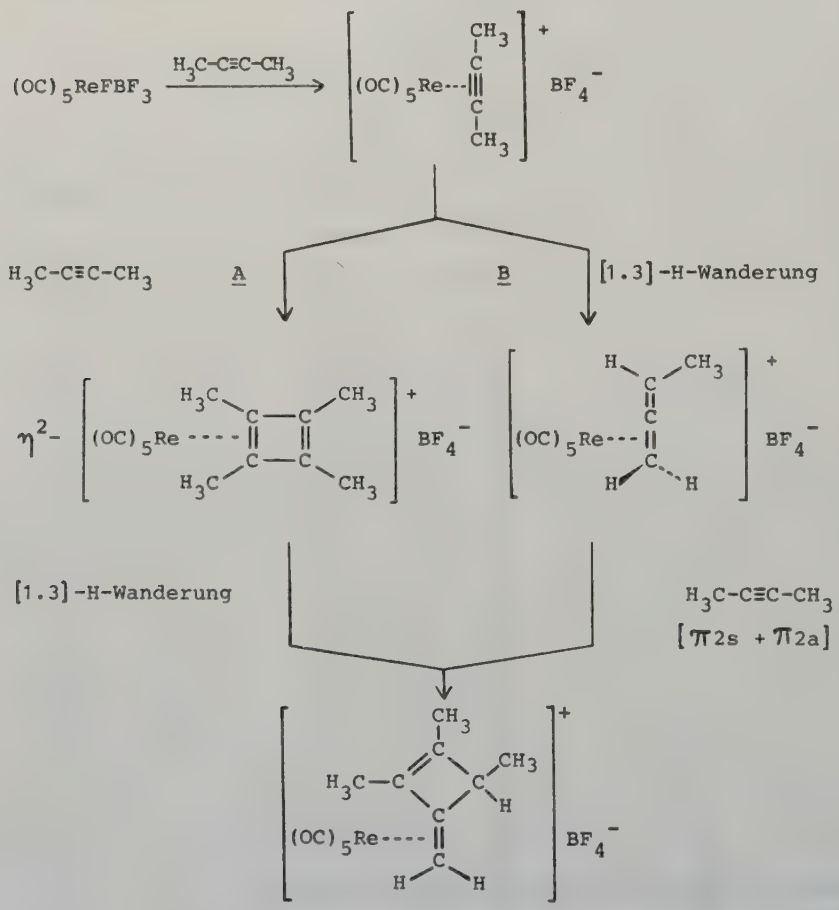
$^1$H-NMR Spektrum von 41 und vom freien Liganden $C_8H_{12}$. Standard ist internes TMS. $\delta$ in ppm.

| | |  | | freies $C_8H_{12}$ | | KV |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Aceton-$d_6$ | A,B | 4,43 d | 2,1H | 4,35 s a) | 0,9H c) | 0,08 oder 0,18 |
| | A,B | 4,41 s a) | | 4,25 s a) | 1,0H | 0,16 oder 0,06 |
| | C | 3,88 m b) | 1,0H | 2,90 m b) | 0,9H | 0,98 |
| | D | 2,21 m | 2,9H | 1,76 m | 3,0H | 0,45 |
| | E | 1,77 m | 3,0H | 1,59 m | 3,0H | 0,18 |
| | F | 1,26 d | 3,1H | 1,07 d | 3,1H | 0,19 |
| | | $J_{FC}$ = 6,8 Hz | | $J_{FC}$ = 6,8 Hz | | |
| $CD_2Cl_2$ | A,B | 4,01 m | 1,0H | 4,36 s a) | 1,0H d) | -0,35 oder -0,25 |
| | A,B | 3,90 s a) | 1,0H | 4,26 s a) | 1,0H | -0,36 oder -0,46 |
| | C | 3,68 m b) | 1,0H | 2,93 m b) | 0,9H | 0,75 |
| | D | 2,16 m | 2,9H | 1,75 m | 3,2H | 0,41 |
| | E | 1,68 m | 3,0H | 1,60 m | 3,1H | 0,08 |
| | F | 1,21 d | 3,1H | 1,08 d | 3,3H | 0,13 |
| | | $J_{FC}$ = 6,8 Hz | | $J_{FC}$ = 6,8 Hz | | |

a) wegen kaum aufgelöster Kopplungen etwas verbreitert.
b) breit
c) nach Zugabe von NaI zur $(CD_3)_2CO$-Lösung von 41.
d) nach Zugabe von Tetraphenylarsoniumchlorid-Monohydrat zur $CD_2Cl_2$-Lösung von 41.
e) die Zuordnung von $H_D$ und $H_E$ erfolgte nach Lit. 252b).

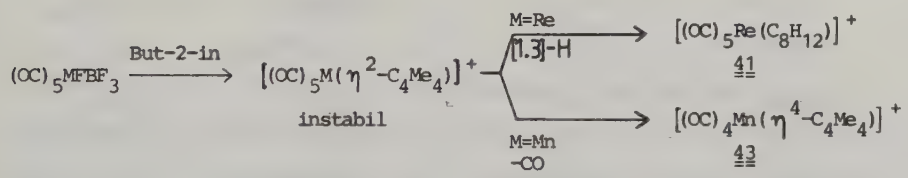
Bande der nicht koordinierten Doppelbindung liegt im IR-Spektrum von 41 bei 1660 $cm^{-1}$, die der koordinierten C=C-Doppelbindung erwartungsgemäß bei wesentlich kleineren Wellenzahlen (1528 $cm^{-1}$).

Folgende zwei Reaktionswege A und B erscheinen plausibel:



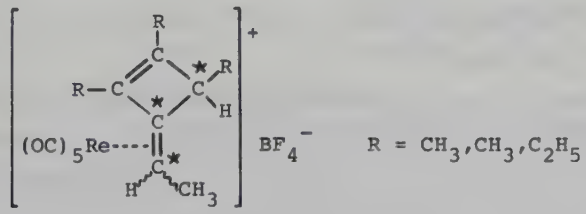

41

Reaktionsweg A beinhaltet Cyclodimerisierung zweier Alkine am Metall zu $\eta^2$-Tetramethylcyclobutadien und nachfolgende [1.3]-H-Wanderung unter Bildung des stabilen $\eta^2$-Alkenkomplexes **41**. Bei der Reaktion von $(OC)_5MnFBF_3$ mit But-2-in entsteht der $\eta^4$-Tetramethylcyclobutadienkomplex $[(OC)_4Mn(C_4Me_4)]^+BF_4^-$ (siehe 10.2.). Diese Beobachtung favorisiert den Reaktionsweg A. Die instabile Zwischenstufe $[(OC)_5M(\eta^2\text{-}C_4Me_4)]^+$ stabilisiert sich im Falle M=Re durch [1.3]-H-Wanderung, für M=Mn durch CO-Substitution und Bildung von $\eta^4$-Tetramethylcyclobutadien. Es ist bekannt, daß CO am Mangan labiler gebunden ist als am Rhenium. Das erklärt die verschiedenen Reaktionsweisen von $(OC)_5MnFBF_3$ und $(OC)_5ReFBF_3$.




Für den nach Reaktionsweg B intermediär postulierten Allen-Komplex wurden keine spektroskopischen Hinweise gefunden.

Ein zu **41** analoger Komplex **42** entsteht aus $(OC)_5ReFBF_3$ und Pent-2-in.



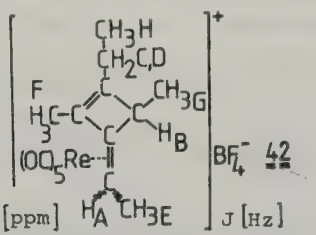

**42**

Tab. 37

$^1$H-NMR Daten von **42**, dem freien Ligand $C_{10}H_{16}$ und NMR-Daten von **43**. Standard ist internes TMS, Lösungsmittel ist $CD_2Cl_2$.

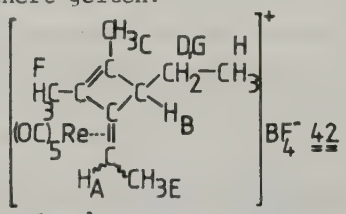
| | **42** δ [ppm] | J [Hz] | Mengenverhältnis | freies $C_{10}H_{16}$ δ [ppm] | J [Hz] |
|---|---|---|---|---|---|
| =C(CH$_3$)(H) | 4,97 q | 6,0 | 10% | 4,79 q | 7,3 |
| | 4,95 q | 6,0 | 10% | 4,70 q | 7,3 |
| | 4,77 q | 6,0 | 50% | | |
| | 4,71 q | 6,0 | 30% | | |

Die folgende Zuordnung der beiden Hauptisomeren (30%,50%) ist nur ein Vorschlag und kann nicht als gesichert gelten:



**42**

| | δ [ppm] | J [Hz] |
|---|---|---|
| A | 4,77 q | AE = 6,0 |
| B | 3,60 m breit | BG = 6,8 |
| C,D | 2,50 m | CH=DH= 7,5 |
| E | 2,33 d | CF ~ DF ~ 1 |
| F | 1,85 m | |
| G | 1,18 d | |
| H | 1,16 t | |



**42**

| | δ [ppm] | J [Hz] |
|---|---|---|
| A | 4,71 q | AE = 6,0 |
| B | 3,60 m breit | DH ~ GH= 7,3 |
| C | 2,18 m | |
| E | 2,34 d | |
| F | 1,64 m | |
| D,G | 1,1-1,3 | |
| H | 0,88 td | |

| | δ ($^1$H) [ppm] | δ ($^{13}$C) [ppm] | aus $^{13}$C {$^1$H} |
|---|---|---|---|
| **43** $[(OC)_4Mn(C_4Me_4)]^+BF_4^-$ | 2,17 s | 9,59 s | 103,14 s |
| $[Cl_2Pd(C_4Me_4)]$ [254a] | 1,53 s | 10,17 s | 116,08 s |

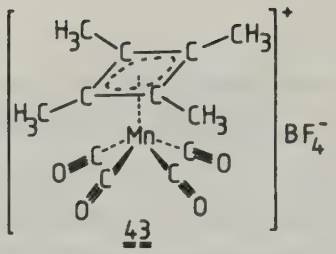
Auch bei 42 läßt sich der Ligand $C_{10}H_{16}$ im Massenspektrum (siehe exp. Teil) nachweisen. Im IR-Spektrum von 42 findet man die $\nu$(C=C)-Banden der freien und koordinierten C=C-Doppelbindung (Tab. 38). Sowohl nach Reaktionsweg A wie nach B ist mit unsymmetrisch substituierten Alkinen eine Reihe von Isomeren möglich. Für Pent-2-in können bei Reaktionsweg A bzw. B je sechs Konstitutionsisomere (Diastereomere bzw. E/Z-Isomere und Enantiomere sind nicht mitgezählt) entstehen, vier davon sowohl bei A als auch bei B. Die anderen zwei Konstitutionsisomeren sind für den jeweiligen Reaktionsweg charakteristisch. Die $^1$H-NMR Spektren (Tab. 37) von 42 (in $CD_2Cl_2$ und $(CD_3)_2CO$ bei 200 MHz und 90 MHz) zeigen, daß mindestens vier Isomere auftreten, die alle die Ethyliden-Gruppe $=C\begin{smallmatrix}H\\CH_3\end{smallmatrix}$ besitzen. Über die Stellung der beiden Methyl- und des Ethyl-Ringsubstituenten in den Isomeren ist aus den Spektren keine eindeutige Information zu entnehmen. Für die angegebene Strukturformel von 42 sind 12 Isomere (Enantiomere nicht mitgezählt) möglich, deren Zahl sich nach Abspalten des $C_{10}H_{16}$-Liganden vom Metall auf 6 Isomere (Enantiomere nicht mitgezählt) verringert.

Für den aus 42 freigesetzten $C_{10}H_{16}$-Liganden (im NMR-Experiment mit NaI oder $AsPh_4Cl$) werden nur mehr zwei Isomere mit je einer Ethyliden-Gruppe gefunden (Tab.37). Dieser Befund weist auf die Bildung von Diastereomeren durch Rhenium-Koordination hin.

## 10.2. Reaktion von $(OC)_5MnFBF_3$ mit But-2-in

$(OC)_5MnFBF_3$ reagiert mit But-2-in zu dem kationischen Tetramethylcyclobutadienkomplex 43.

$$(OC)_5MnFBF_3 + 2\ H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow[-CO]{}$$



43

Der zu 43 isoelektronische Komplex $[(OC)_2(ON)Mn(C_4Ph_4)]$ wird als erstes Cyclobutadienderivat eines Metalls der Gruppe VIIB im Jahr 1982 beschrieben [255].

Erwartungsgemäß weist das $^1$H-NMR-Spektrum von 43 ein Singulett ($\delta$ =2,17 ppm) auf. Das Signal bei 9,59 ppm im $^{13}C\{^1H\}$-NMR Spektrum läßt sich den Methyl-Gruppen, das schwächere Signal (langsamere Relaxation) bei 103,14 ppm den Cyclobutadien-C-Atomen zuordnen. Gegen eine Formulierung von 43 als Bis-Alkin-Komplex spricht folgendes:

Nach Zugabe eines Überschusses von $AsPh_4Cl{\cdot}H_2O$ zu einer $CD_2Cl_2$-Lösung von 43 gelang es nicht, freies But-2-in ($\delta(^1H)$=1,73 ppm) nachzuweisen, weder direkt im NMR-Rohr noch in den flüchtigen Bestandteilen nach dem Abdestillieren.

Die IR-Daten für das $[C_4Me_4]$-Gerüst von 43 (Tab. 38) stimmen mit denen anderer Tetramethylcyclobutadienkomplexe [254] weitgehend überein. In Lösung werden für 43 drei $\nu$(CO)-Banden beobachtet, eine davon ist nur schwach (Abb. 10). Für das vorgeschlagene Tetracarbonyl 43 ($C_{4V}$-Symmetrie) erwartet man zwei IR-aktive Schwingungen $A_1$ und E, genau wie bei einem Tricarbonyl ($C_{3V}$-Symmetrie). Auch in der C,H-Elementaranalyse unterscheiden sich $[(OC)_4Mn(C_4Me_4)]^+BF_4^-$ und $[(OC)_3Mn(C_4Me_4)]^+BF_4^-$ praktisch nicht. 43 wurde nicht als Tricarbonyl formuliert, da nur das Tetracarbonyl die 18-Elektronenregel erfüllt.

Tab. 38

IR-Daten ($cm^{-1}$) von 41 - 43

| | | |
|---|---|---|
| $[(OC)_5Re(C_8H_{12})]^+BF_4^-$ (41) | $\nu(CO)$ a) | 2163m 2093w 2040s br |
| | $\nu(CO)$ b) | 2162m 2100w 2057s 2040sh |
| | $\nu(CH)$ c) | 3075w 2970sh 2960w 2925w 2910vw sh 2860vvw |
| | $\nu(C=C)$ a) | 1660w 1528m |
| | $\nu(BF_4)$ a) | 1050s |
| $[(OC)_5Re(C_{10}H_{16})]^+BF_4^-$ (42) | $\nu(CO)$ a) | 2166m 2108m 2040s br |
| | $\nu(CO)$ b) | 2161m 2098w 2058s br 2030w sh |
| | $\nu(CH)$ c) | 3060vvw 3010vw sh 2970w/m 2925w 2880w/vw |
| | $\nu(C=C)$ a) | 1658w 1535m |
| | $\nu(BF_4)$ a) | 1050s |
| $[(OC)_4Mn(C_4Me_4)]^+BF_4^-$ (43) | $\nu(CO)$ a) | 2103m 2023s |
| | $\nu(CO)$ d) | 2107w 2099m 2035s |
| | $\nu(CH)$ c) | 2985w 2965w |
| | $\nu(BF_4)$ a) | 1050vs |
| | $\delta(CH_3)$ c) | 1462s 1371m |
| | $\nu(C=C)$ c) | 1535m |
| | weitere Banden c) | 1395w sh 1382w 1088s 1080sh 1028s |

a) in Nujol b) in $CH_3NO_2$ c) in Hostaflon d) in $CH_2Cl_2$

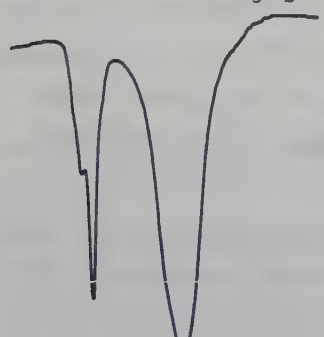


Abb. 10
IR-Spektrum von 43 im $\nu(CO)$-Bereich (in $CH_2Cl_2$).

## Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Vorbemerkungen

Als Schutzgas wurde Spezial-Argon (Fa. Linde) verwendet. Zur Trocknung wurde es durch zwei mit 4Å Molekularsieb (Perlform 2 mm, Fa. Merck) gefüllte Säulen (Gesamtlänge 230 cm, Durchmesser 3,5 cm) geleitet. Sauerstoffspuren wurden mit $Cr^{2+}$ auf $SiO_2$[256] in einer dritten Säule (80x4,6 cm) entfernt. Schließlich durchströmte das Argon noch eine mit 5Å Molekularsieb beschickte Säule (60x4,6 cm). Das Molekularsieb war bei 350°C im Hochvakuum ausgeheizt worden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Schutzgases betrug etwa 1-1,5 l/min, der Druck in den Säulen etwa 1,4 bar. Nach den Säulen wurde der Druck auf etwa 1,1 bar herabgesetzt.

Die Lösungsmittel wurden mit Argon gesättigt, getrocknet[257] und unter Schutzgas i.a. vom Trockenmittel abdestilliert. Im folgenden werden Lösungsmittel und jeweils verwendetes Trockenmittel aufgeführt: Aceton (3Å -Molekularsieb), Acetonitril (3Å -Molekularsieb), Dichlormethan (4Å -Molekularsieb), Diethylether ($LiAlH_4$), Nitromethan ($Al_2O_3$, neutral, Aktivität Super I von Fa. Woelm; danach 3Å -Molekularsieb), Pentan (Natriumdraht oder NaH), Tetrahydrofuran (Natrium/Benzophenon und $Al_2O_3$, Aktivität Super I von Fa. Woelm).

Für die Trocknung mit Molekularsieb (ausgeheizt bei 350°C im Hochvakuum und beargont) wurden Säulen (100x2,8 cm) verwendet. Dabei wurde unter Schutzgas gearbeitet. Die ersten 300-500 ml Lösungsmittel wurden getrennt aufgefangen und verworfen bzw. erneut auf die Säule aufgegeben[257a].

Alle Umsetzungen, ausgenommen die in wäßriger Lösung, wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter Argon durchgeführt[258].

Zur Trennung von Niederschlag und Lösungsmittel wurden Schlenkfritten verwendet. Besonders bei kleinen Ansätzen wurde hierfür auch eine Laborzentrifuge (Macrofuge 6-4, Fa. Heraeus-Christ) mit Kunststoffeinsätzen für Schlenkrohre eingesetzt. Durch Kühlen dieser Kunststoffeinsätze konnte auch bei tiefer Temperatur zentrifugiert werden. Die überstehende Flüssigkeit wurde nach dem Abzentrifugieren durch einen Ausgießer dekantiert, abpipettiert oder über einen Teflonschlauch unter Anlegen eines geringen Druckgefälles in ein zweites Schlenkrohr hinübergedrückt. Die Trocknungszeiten im Hochvakuum (Quecksilberdiffusionspumpe) betrugen, wenn nichts anderes angegeben ist, meist 5-10 h.

Ausbeuten

Die Ausbeuteangaben sind bezogen auf das Übergangsmetall (meist Re oder Mn), bei mehreren übergangsmetallhaltigen Edukten auf das im molaren Unterschuß eingesetzte Übergangsmetall. In Zweifelsfällen ist die g-Ausbeute mitangegeben.

2. Physikalische Messungen und Analytik

Die physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

IR-Spektroskopie: Perkin-Elmer Modell 325, für rasche Routinemessungen: Perkin-Elmer Modell 297 und Perkin-Elmer Modell 1310.

NMR-Spektroskopie: Varian FT 80A, Jeol FX 90 Q, Bruker WP 200.

Röntgenstrukturanalyse: Syntex R3, Crystallographic System.

Schmelzpunkte: Schmelzpunktapparat Mel-Temp, Laboratory Devices.

Molmassen: Mechrolab Dampfdruckosmometer, Modell 301 A.

Massenspektrometrie: Varian MAT CH7, AEI MS 902.

Verbindungen, die mit Alkalimetallhalogeniden abreagierten, wurden zwischen Silberhalogenidplatten bzw. in Silberhalogenidküvetten IR-spektroskopisch vermessen.

Die NMR-Spektren wurden meist sofort nach dem Lösen der Substanzen aufgenommen. Im allgemeinen wurden gesättigte Lösungen verwendet. Die Simulation von NMR-Spektren erfolgte am Varian FT 80A mit dem Programm SIMEQ.

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt.

Die C,H,N,S-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für anorganische Chemie der Universität München ausgeführt; Metall, O, P, F -Analysen von Dr. F. Pascher, mikroanalytisches Laboratorium, Bonn.

Für chromatographische Trennungen stand ein Mitteldruckchromatographiegerät (Fa. ISCO) zur Verfügung. Als stationäre Phase wurde $SiO_2$ verwendet (Lobar-Fertigsäulen von Fa. Merck, Li Chroprep Si 60, Größe B, 40-63 µm).

Dünnschichtchromatographische Voruntersuchungen und Reinheitsprüfungen wurden ebenfalls meist mit Kieselgel als stationärer Phase durchgeführt. (DC-Alurolle oder Plastikrolle, Kieselgel 60 F254, Fa. Merck).

3. <u>Ausgangsverbindungen</u>

Die Metallcarbonyle und $ReCl_5$ wurden von Fa. Ventron, Edelmetall-Ausgangsverbindungen von Fa. Degussa, Tetrafluoroborsäureetherat von Fa. Merck, Hexafluorophosphorsäureetherat

von Fa. Columbia Organic Chemicals und die Triphenylmethylcarbeniumsalze von Fa. Fluka bezogen.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften, bzw. leicht modifizierten Literaturvorschriften hergestellt:

$K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ [259], $K_2[Pt(CN)_4]$ [260], $cp_2ReH$ [261], $K_2[Ni(CN)_4]$ [262], $K[Au(CN)_2]$ [263], $(OC)_5ReH$ [36], $(OC)_5ReCH_3$ [34], $(OC)_5MnCH_3$ [264].

Wenn das käufliche $Ph_3C^+BF_4^-$ (bzw. $Ph_3C^+PF_6^-$) im IR-Spektrum keine $\nu$(OH)-Banden aufwies und sich rückstandsfrei in $CH_2Cl_2$ löste, wurde es nach Trocknung im Hochvakuum ohne weitere Reinigung verwendet. Ansonsten werden 10 g $Ph_3C^+BF_4^-$ in ca. 80-100 ml $CH_2Cl_2$ gelöst, filtriert und das Filtrat auf ca. 15-20 ml eingeengt. Das ausgefallene $Ph_3C^+BF_4^-$ wird abgefrittet und getrocknet.

<u>Methylpentacarbonylrhenium</u>[34]

8,50 g (13.0 mmol) $Re_2(CO)_{10}$ in 40-50 ml Tetrahydrofuran (THF) werden bei 0°C mit Natriumamalgam (aus 1,2 g Natrium und 11 ml Quecksilber) unter kräftigem Rühren 1,5 h reduziert. Die rote $[(OC)_5Re]Na$ Lösung wird vom Amalgam abgetrennt und auf ca. -25°C abgekühlt. Die Temperatur wird so gewählt, daß noch kein $[(OC)_5Re]Na$ ausfällt. 1,8 ml (29 mmol) $I_2$-freies $CH_3I$ werden zugetropft und die nunmehr gelbe THF-Phase 10 min gerührt. Danach wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei der ausgefallene Niederschlag wieder in Lösung geht. Nach 20 min Rühren wird bei 0°C das THF im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine Kühlfalle (gekühlt mit flüssigem Stickstoff) abgezogen. Zur Entfernung des restlichen THF wird der

gelbe Rückstand kurz am Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das farblose $(OC)_5ReCH_3$ wird schließlich aus dem gelben Rückstand bei 30-50°C im statischen Vakuum im Laufe von ca. 2-3 d heraussublimiert. Wegen der Flüchtigkeit des Komplexes wird die Verbindung zur Pumpe mit dazwischengeschalteter Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) nur selten und kurzzeitig geöffnet.

Ausbeute: 60-76%.

Das THF in der Kühlfalle wird auf Raumtemperatur erwärmt und mit ca. 300 ml dest. Wasser versetzt. Meist fällt nur wenig $(OC)_5ReCH_3$ (ca. 1-5%) dabei aus. Es wird mit Wasser gewaschen und über Sicapent ($P_2O_5$, Fa. Merck) 2 Wochen im statischen Vakuum getrocknet.

Auch wenn die Reaktionslösung wie in der Literatur[34)] beschrieben aufgearbeitet wird (gemeinsames Abdestillieren von THF und $(OC)_5ReCH_3$ im Vakuum, Fällen mit Wasser), betragen die Ausbeuten 60-70%. Die Temperatur wird nach Abdestillieren des THF auf 40-60°C gesteigert, die Vorlage mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

<u>Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium</u> (<u>1</u>)

<u>$(OC)_5ReFBF_3$</u>-

<u>a)</u> Zu 0,78 g (2.38 mmol) $(OC)_5ReH$ in 10 ml $CH_2Cl_2$ wird eine Lösung von 0,79 g (2.39 mmol) $Ph_3CBF_4$ in 20 ml $CH_2Cl_2$ bei -30°C oder Raumtemperatur zugetropft. In beiden Fällen entsteht sofort ein gelber Niederschlag. Er wird bei Raumtemperatur abzentrifugiert und mehrmals gründlich mit $CH_2Cl_2$ gewaschen. Das farblose $(OC)_5ReFBF_3$ wird im Hochvakuum getrocknet.

b) 2,52 g (7.63 mmol) $Ph_3CBF_4$ und 2,57 g (7.53 mmol) $(OC)_5ReCH_3$ werden in ein Schlenkrohr eingewogen, 25 ml $CH_2Cl_2$ zugegeben und gerührt. Aus der roten Lösung beginnt nach etwa 1 h ein gelber Niederschlag auszufallen. Er wird nach 3 d abzentrifugiert oder abgefrittet, mit $CH_2Cl_2$ gewaschen bis er farblos ist (etwa sechs- bis zehnmal mit je 4 ml) und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 83-95%

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_5BF_4O_5Re$ | Ber. | C 14,54 | H | - |
| (413,05) | Gef. | C 14,17 | H | 0,07 |

$(OC)_5ReFBF_3$ muß unter Wasserausschluß aufbewahrt werden.

Isolierung von 1,1,1-Triphenylethan

Das $CH_2Cl_2$ der Mutterlauge wird abgezogen und der Rückstand (an Luft) mit Pentan mehrmals extrahiert. Die Pentanlösung wird über eine Fritte filtriert, die 1 cm hoch mit $Al_2O_3$ belegt ist. Nach Abziehen des Pentans wird der Rückstand zweimal aus heißem Ethanol umkristallisiert und die farblosen Nadeln im Vakuum getrocknet.

Schmelzpunkt: 94°C (Lit. 95°C).

$\delta_{^1H}$ (in $CDCl_3$): 7,3-7,0 ppm (15H;m); 2,18 ppm (3,1H;s)

c) 1,74 g (5.10 mmol) $(OC)_5ReCH_3$ werden in 10 ml $CH_2Cl_2$ gelöst und 0,70 ml (5.1 mmol) Tetrafluoroborsäure (54%ige Lösung in Diethylether) unter Rühren zugesetzt. Wenn rasch gearbeitet wird, kann hierfür eine Glaspipette verwendet werden. Sofort setzt eine heftige Methangasentwicklung ein. Nach etwa 20 min wird der farblose Niederschlag abzentrifugiert oder abgefrittet, mehrmals mit je 5 ml $CH_2Cl_2$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 92-97%

Das Methan wurde IR-spektroskopisch in einer 10 cm-Gasküvette nachgewiesen.

Pentacarbonyltetrafluoroboratomangan (2)

$(OC)_5MnFBF_3$

a) 0,90 g (4.3 mmol) $(OC)_5MnCH_3$ werden in 6 ml $CH_2Cl_2$ gelöst und 0,60 ml (4.3 mmol) Tetrafluoroborsäure (54%ige Lösung in Diethylether) unter Rühren zugesetzt. Sofort setzt eine starke Methangasentwicklung ein (IR-spektroskopischer Nachweis in einer 10 cm-Gasküvette) und ein gelboranger Niederschlag fällt aus. Nach 20 min Rühren wird er abzentrifugiert, mit $CH_2Cl_2$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 85-96%.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_5BF_4MnO_5$ | Ber. C | 21,31 | H | - |
| (281,8) | Gef. C | 21,09 | H | 0,12 |

Das tiefgelbe $(OC)_5MnFBF_3$ ist wasserempfindlich.

b) 0,83 g (3.95 mmol) $(OC)_5MnCH_3$ und 1,32 g (4.00 mmol) $Ph_3CBF_4$ werden in 15-20 ml Dichlormethan unter Rühren gelöst. Aus der orangeroten Lösung beginnt sehr langsam ein gelber Niederschlag auszufallen. Nach 10-14 d Rühren wird der ausgefallene Komplex abgefrittet oder abzentrifugiert und ca. achtmal gründlich mit je 5 ml $CH_2Cl_2$ gewaschen. Die gelbe wasserempfindliche Verbindung wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:67%.

Eindampfen der Mutterlauge an Luft, Extraktion mit Pentan und dreimaliges Umkristallisieren der pentanlöslichen Anteile aus heißem Ethanol liefert farblose Nadeln von 1,1,1-Triphenylethan vom Schmelzpunkt 95°C (Lit. 95°C).

$\delta\,^1H$ ($Ph_3CCH_3$ in $CDCl_3$): 7,3-7,0 ppm (15H,m); 2,19 ppm (3H,s).

μ-Fluorobis(pentacarbonylrhenium)hexafluorophosphat (3)

$[(OC)_5Re\text{-}F\text{-}Re(CO)_5]^+PF_6^-$

a) Zu 390 mg (1.14 mmol) $(OC)_5ReCH_3$ und 444 mg (1.14 mmol) $Ph_3CPF_6$ werden 8 ml $CH_2Cl_2$ zugegeben und die orangegelbe Lösung gerührt. Nach 2-3 d wird der hellgelbe Niederschlag abzentrifugiert, mit je 4 ml $CH_2Cl_2$ 6-8 mal gründlich gewaschen und der farblose Komplex im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 71%

Schmelzpunkt: ab ca. 120-125°C unter Zersetzung und Gasentwicklung.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}F_7O_{10}PRe_2$ | Ber. | C 14,71 | H - | F 16,29 |
| (816,47) | | O 19,60 | P 3,79 | Re 45,61 |
| | Gef. | C 14,58;14,80 | H 0,23;0,06 | F 16,2 |
| | | O 20,2 | P 4,0 | Re 43,9 |

Das $CH_2Cl_2$ der Mutterlauge wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand, wie bei der Darstellung von $(OC)_5ReFBF_3$ (Methode b) beschrieben, aufgearbeitet. Auch hier wird 1,1,1-Triphenylethan isoliert und spektroskopisch nachgewiesen. 1,1,1-Triphenylmethan wird nicht gefunden.

$[(OC)_5ReFRe(CO)_5]^+PF_6^-$ löst sich kaum in $CH_2Cl_2$. In koordinierenden Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril ist der Komplex nicht stabil.

b) 1,08 g (3.16 mmol) $(OC)_5ReCH_3$ werden in 10 ml $CH_2Cl_2$ gelöst und 0,55 ml (3.2 mmol) Hexafluorophosphorsäureetherat ($HPF_6 \cdot OEt_2$) zugegeben. Sofort setzt eine starke Methangasentwicklung ein und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Er wird nach 15-30 min Rühren abzentrifugiert, ca. achtmal mit je 6-8 ml $CH_2Cl_2$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 65-91%.

In einem weiteren Versuch wurde $HPF_6 \cdot OEt_2$ durch eine Serumkappe injiziert, das Reaktionsgemisch auf -50°C gekühlt und eine evakuierte 10 cm-Gasküvette angeschlossen. Das Methan wurde durch eine Vergleichsprobe IR-spektroskopisch identifiziert. $PF_5$ konnte nicht nachgewiesen werden. Versuche, $F_5P \cdot OEt_2$ aus den $CH_2Cl_2$-Lösungen zu isolieren, führten nur zu öligen, mit $[(OC)_5ReFRe(CO)_5]^+PF_6^-$ verunreinigten Produkten, die langsam das Glas anätzten.
Auch wenn $(OC)_5ReCH_3$ und $HPF_6 \cdot OEt_2$ bei -60°C 2 h in $CH_2Cl_2$ umgesetzt werden (Abzentrifugieren, Waschen und Trocknung im Hochvakuum bei etwa -50°C) und danach vom Produkt rasch ein IR-Spektrum bei Raumtemperatur in Nujol angefertigt wird, kann nur $[(OC)_5ReFRe(CO)_5]^+PF_6^-$ nachgewiesen werden. Es konnten keine Hinweise dafür entdeckt werden, daß der eigentlich erwartete Komplex $(OC)_5ReFPF_5$ entsteht.

Reaktion von $[(OC)_5ReFRe(CO)_5]PF_6$ mit NaCl

170 mg (0.21 mmol) $[(OC)_5ReFRe(CO)_5]PF_6$ werden mit 15 ml dest. Wasser ca. 40 min gerührt, die Lösung filtriert und das Filtrat mit einer wäßrigen NaCl-Lösung (0,2 g NaCl) versetzt. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, abgenutscht und getrocknet. Er wird als $(OC)_5ReCl$ identifiziert. Ausbeute an $(OC)_5ReCl$: 105 mg (70%).

Bis(cyclopentadienyl)rheniumtetrafluoroborat (4)

$(C_5H_5)_2ReBF_4$

0,23 g (0.70 mmol) $Ph_3CBF_4$ werden in 7 ml $CH_2Cl_2$ gelöst, auf -35°C gekühlt und dazu eine gelbe Lösung von 93 mg (0.29 mmol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ReH$ in 6 ml $CH_2Cl_2$ getropft. Nach 3 h Rühren bei -40 bis -30°C wird auf Raumtemperatur er-

wärmt, der Niederschlag abzentrifugiert und mehrmals gründlich mit $CH_2Cl_2$ gewaschen. Der purpurfarbene Komplex wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 51 mg (43%).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{10}BF_4Re$ | Ber. | C 29,79 | H 2,50 |
| (403,2) | Gef. | C 29,58 | H 2,83 |

$(C_5H_5)_2ReBF_4$ löst sich in Acetonitril mit orangegelber bis roter Farbe. 4 löst sich nur schlecht in Aceton und fast nicht in $CH_2Cl_2$. An Luft färbt sich der Komplex innerhalb weniger Stunden braun.

In der $CH_2Cl_2$-Mutterlauge lassen sich $Ph_3CH$ und das bekannte $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2ReH_2]^+$ $^1$H-NMR spektroskopisch nachweisen. Eine Vergleichsprobe von $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2ReH_2]^+BF_4^-$ wurde durch Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ReH$ mit $HBF_4 \cdot OEt_2$ im NMR-Rohr erhalten.

Acetonitrilpentacarbonylmangantetrafluoroborat (5a)

$[(OC)_5Mn(NCCH_3)]^+BF_4^-$

0,13 g (0.46 mmol) $(OC)_5MnFBF_3$ werden in 1 ml Acetonitril gelöst und 8 ml Diethylether unter Rühren zugetropft. Der voluminöse Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 10 ml Diethylether und danach mit $CH_2Cl_2$ gewaschen. Der nahezu völlig farblose, nur schwach blaßgelbe Komplex wird 15 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: quantitativ.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_7H_3BF_4MnNO_5$ | Ber. | C 26,04 | H 0,94 | N 4,34 |
| (322,8) | Gef. | C 26,00 | H 1,02 | N 4,28 |

Der Komplex ist im Festzustand zumindest einige Tage an Luft stabil.

Acetonitrilpentacarbonylrheniumtetrafluoroborat (5b)

$[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+BF_4^-$

Zu einer Lösung von 0,20 g (0.48 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ in wenig

Acetonitril (ca. 1 ml) werden etwa 10 ml Diethylether zugetropft; das ausfallende, farblose und luftstabile 5b wird abzentrifugiert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum 15 h getrocknet. Ausbeute: quantitativ.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_7H_3BF_4NO_5Re$ | Ber. C 18,51 | H 0,67 | N 3,08 |
| (454,1) | Gef. C 18,59 | H 0,58 | N 3,05 |

Acetonpentacarbonylrheniumtetrafluoroborat (6)

$[(OC)_5Re(OC(CH_3)_2)]^+BF_4^-$

0,20 g (0.48 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in ca. 2 ml absolutem Aceton gelöst und kurz danach langsam mit absolutem Pentan versetzt. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: quantitativ.

An Luft wandelt sich 6 nach einigen Tagen in $(OC)_5ReOHBF_3$ um.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_8H_6BF_4O_6Re$ | Ber. C 20,40 | H 1,28 | |
| (471,1) | Gef. C 20,14 | H 1,34 | |

Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)rheniumtetrafluoroborat (7)

$[(OC)_5Re(O(CH_2)_4)]^+BF_4^-$

140 mg (0.34 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 2 ml Tetrahydrofuran (THF) suspendiert und 2 d gerührt. Der farblose Komplex wird abzentrifugiert, mit $CH_2Cl_2$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 75%.

| | | |
|---|---|---|
| $C_9H_8BF_4O_6Re$ | Ber. C 22,28 | H 1,66 |
| (485,2) | Gef. C 22,05 | H 1,89 |

An Luft wird das koordinierte THF in 7 von Wasser substituiert und im Laufe von etwa 2 d entsteht $(OC)_5ReOHBF_3$. Wenn der Komplex in Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril bei Raumtemperatur gelöst wird, verdrängen diese das THF vom Rhenium.

Pentacarbonylnitromethanrheniumtetrafluoroborat (8)

$[(OC)_5Re(O_2NCH_3)]^+BF_4^-$

0,31 g (0.75 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 2 ml Nitromethan gelöst. Die blaßgelbe Lösung wird im Vakuum eingeengt bis ein farbloser Niederschlag auszufallen beginnt. Durch Zugabe von 5-10 ml $CH_2Cl_2$ wird die Fällung vervollständigt, der Niederschlag abgefrittet und kurz mit $CH_2Cl_2$ gewaschen. Er wird etwa 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: quantitativ.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_3BF_4NO_7Re$ | Ber. C 15,20 | H 0,64 | N 2,95 |
| (474,1) | Gef. C 14,84 | H 0,79 | N 2,37 |

Das farblose $[(OC)_5Re(O_2NCH_3)]^+BF_4^-$ gibt im Hochvakuum bei Raumtemperatur langsam das koordinierte Nitromethan unter Rückbildung von $(OC)_5ReFBF_3$ wieder ab. Durch Überschichten von 10 ml $CH_2Cl_2$ mit 0,5 ml $CH_3NO_2$ und schließlich mit einer Lösung von 0,25 g $(OC)_5ReFBF_3$ in 1 ml $CH_3NO_2$ werden nach langsamem Abkühlen auf -30°C lange, farblose Nadeln von $[(OC)_5Re(O_2NCH_3)]^+BF_4^-$ erhalten. Die Kristalle enthalten $CH_2Cl_2$ und verwittern bei Raumtemperatur unter Argon.

Aquapentacarbonylrheniumtetrafluoroborat

$[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$

Wenn festes $(OC)_5ReFBF_3$ etwa 10-30 min der Luft oder einer feuchten Argonatmosphäre ausgesetzt wird, entsteht $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$. Der Aquakomplex ist weder an Luft noch unter trockenem Argon stabil. Er wandelt sich unter HF-Abspaltung im Laufe von 1-7 d in $(OC)_5ReOHBF_3$ um. Beim Verreiben mit KBr und Pressen einer KBr-Tablette (2 min bei 200 bar) entsteht aus dem Aqua-Komplex $(OC)_5ReBr$.

Umsetzung von $(OC)_5MnFBF_3$ mit Wasser

0,13 g $(OC)_5MnFBF_3$ werden in 1 ml Schutzgas-gesättigtem, $CO_2$-freiem Wasser suspendiert, sofort eingefroren und evakuiert. Danach wird wieder auf Raumtemperatur erwärmt und nach 3 h die Gasphase IR-spektroskopisch untersucht. Es können $HMn(CO)_5$[61], CO und etwas $CO_2$ nachgewiesen werden. Die CO-ärmeren Mangan-Spezies wurden nicht aufgeklärt.

Pentacarbonyltrifluorohydroxoboratorhenium (9a)

$(OC)_5ReOHBF_3$

0,40 g (0.97 mmol) festes $(OC)_5ReFBF_3$ werden etwa 1 Woche (manchmal ist die Reaktion auch nach 1 d bereits vollständig) offen an Luft liegen gelassen oder unter Argon mit gasförmigem Wasser umgesetzt. Wird die Reaktion im geschlossenen Gefäß durchgeführt, so kann die freiwerdende Fluorwasserstoffsäure in der Gasphase nachgewiesen werden. $(OC)_5ReOHBF_3$ wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: quantitativ.

Schmelzpunkt: 175-177°C

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_5HBF_3O_6Re$ | Ber. | C 14,61 | H 0,25 | F 13,87 | Re 45,30 |
| (411,1) | Gef. | C 14,56 | H 0,33 | F 13,8 | Re 44,0 |
| | | (osmometrisch in Aceton): 390 g/mol | | | |

$(OC)_5ReOHBF_3$ löst sich kaum in $CH_2Cl_2$ oder Ether, sehr gut in Aceton oder Acetonitril. Der Komplex kann aus wenig Aceton mit $CH_2Cl_2$ umgefällt werden. Er entsteht auch, wenn $(OC)_5ReFBF_3$ in Wasser gelöst und nach ca. 2-3 h das Wasser im Vakuum abgezogen wird oder wenn bei der Umsetzung von $(OC)_5ReCH_3$ und $Ph_3CBF_4$ Wasser vorhanden ist.

[D]-Pentacarbonyltrifluorohydroxoboratorhenium (9b)

$(OC)_5ReODBF_3$

Analog zur Darstellung von $(OC)_5ReOHBF_3$ wird festes $(OC)_5ReFBF_3$ mit gasförmigem $D_2O$ unter Argon mehrere Tage umgesetzt und danach im Hochvakuum getrocknet.

Allgemeine Vorbemerkung zu den Reaktionen von $(OC)_5ReFBF_3$ mit Anionen in Wasser

Die meisten der folgenden Reaktionen in Wasser wurden sowohl mit $(OC)_5ReFBF_3$ als auch mit $(OC)_5ReOHBF_3$ durchgeführt. Ausbeuten und Reaktionszeiten unterscheiden sich praktisch nicht. $(OC)_5ReFBF_3$ löst sich rasch in Wasser, während $(OC)_5ReOHBF_3$ erst nach 15-30 min Rühren in Lösung geht. Bei fast allen Umsetzungen von $(OC)_5ReFBF_3$ oder $(OC)_5ReOHBF_3$ in wäßriger Lösung kann auf Schutzgas verzichtet werden.

Potentiometrische Titration von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ mit Natronlauge

584 mg (1.41 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 25 ml $CO_2$-freiem dest. Wasser gelöst und mit 0,1 m Natronlauge titriert. Der pH-Wert wird mit Hilfe eines pH-Meters verfolgt. Ab pH 4-5 beginnt ein farbloser Niederschlag $[(OC)_4ReCOOH]_n$ auszufallen, der ab pH 10,5-11 wieder allmählich in Lösung geht. Der pH bei Halbtitration und damit der $pK_s$ von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ beträgt etwa 4,3. Im Äquivalenzpunkt (bei pH 7,5) wurden für 1 Mol $(OC)_5ReFBF_3$ 1,03 Mol NaOH verbraucht.

Verhalten von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ in siedendem Wasser

140 mg (0.34 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 20 ml dest. Wasser gelöst, filtriert und 35 h unter Rückfluß erhitzt. Die wäßrige Lösung wird mehrmals mit Diethylether ausgeschüttelt. Die

Etherlösung wird über eine Fritte, die 1 cm hoch mit $Al_2O_3$ (Akt.I) beschickt ist, filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 0,5 ml eingeengt, auf -40°C gekühlt und mit Pentan der bekannte Komplex $[(OC)_3ReOH]_4$ [114] bei -40°C gefällt. Er wird abzentrifugiert und 25 h im Hochvakuum getrocknet.

$[(OC)_4ReCOOH]_n$ (10a)

0,85 g (2.06 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 15 ml dest. Wasser gelöst, filtriert und zum Filtrat 2,15 ml 1 m wäßrige NaOH unter Rühren zugetropft. Nach wenigen Minuten Rühren wird der farblose Niederschlag abgenutscht und mit dest. Wasser gut gewaschen. Er wird über Sicapent ($P_4O_{10}$) im statischen Vakuum zwei Tage und danach im dynamischen Hochvakuum 15-20 h getrocknet. Die Substanz wird unter Lichtausschluß aufbewahrt. Am Licht färbt sie sich langsam blaßgelb. Die spektroskopischen Eigenschaften ändern sich dabei nicht. Ausbeute: 91-98%. Schmelzpunkt: ab ca. 310°C allmählich Braunfärbung, bei 350°C schwarzbraun und immer noch fest.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_5HO_6Re$ | Ber. | C 17,50 | H 0,29 | O 27,96 | Re 54,25 |
| (343,26) | Gef. | C 17,73 17,33 | H 0,32 0,36 | O 27,3 | Re 52,5 |

Thermolyse von $[(OC)_4ReCOOH]_n$

140 mg festes $[(OC)_4ReCOOH]_n$ werden im statischen Vakuum 15 h auf 130-140°C erhitzt. In der Gasphase kann CO IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. An den kalten Stellen des Schlenkrohres sublimieren einige Kristalle $Re_2(CO)_{10}$ (Ausbeute: 0-4 mg). Der farblose Rückstand ist das bekannte $[(OC)_3ReOH]_4$ [114] (Rohausbeute: 95-99%). Er wird in 10 ml Diethylether gelöst und über eine Fritte filtriert, die 1 cm hoch mit $Al_2O_3$ (sauer, Aktivität I, Fa. Woelm) gefüllt ist. Mit Ether

wird nachgewaschen und das Filtrat auf ca. 1 ml eingeengt. Nach Versetzen mit etwa 5 ml Pentan wird die Lösung auf -40°C abgekühlt, der farblose Niederschlag bei -40°C abzentrifugiert und mit Pentan gewaschen. Er wird bei 40-50°C 20 h im Hochvakuum getrocknet.

| | | |
|---|---|---|
| $C_3HO_4Re$ | Ber. C 12,54 | H 0,35 |
| | Gef. C 12,97 | H 0,37 |

Auch beim eintägigen Rückflußkochen von $[(OC)_4ReCOOH]_n$ in Wasser, Extraktion der Lösung mit Diethylether und weiterer Aufarbeitung wie oben beschrieben, entsteht das Tricarbonyl $[(OC)_3ReOH]_4$.

Reaktion von $[(OC)_4ReCOOH]_n$ mit Säuren und Basen

$[(OC)_4ReCOOH]_n$ löst sich bei Raumtemperatur nicht in Wasser, wohl aber in verdünnter Natronlauge. Aus frischen Lösungen kann durch Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure der ursprüngliche Komplex wieder gefällt werden. $[(OC)_4ReCOOH]_n$ löst sich auch in verdünnter Schwefelsäure. Wie das chemische Verhalten der Lösung gegenüber Nukleophilen (z.B. $I^-$, $OH^-$) zeigt, liegt das Ion $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ vor. Wird eine Suspension von $[(OC)_4ReCOOH]_n$ in halbkonzentrierter Salzsäure 2 h gerührt, so kann mit 82% Ausbeute $(OC)_5ReCl$ nach Abnutschen und Waschen mit Wasser isoliert werden.

$[(OC)_4ReCOOD]_n$ (10b)

Zu der abzentrifugierten Lösung von 155 mg (0.375 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ in 2,5 ml $D_2O$ wird eine NaOD-Lösung (aus 8 mg Natrium und 2 ml $D_2O$) zugetropft. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrmals mit kleinen Portionen $D_2O$ gewaschen und im Hochvakuum 20 h getrocknet.

Fünfzehnstündiges Rühren einer Suspension von $[(OC)_4ReCOOH]_n$ in $D_2O$ erbrachte zumindest keinen vollständigen H/D-Austausch. Bei der Thermolyse (17 h, 160°C) von $[(OC)_4ReCOOD]_n$ entsteht neben $[(OC)_3ReOH]_4$ die deuterierte Verbindung $[(OC)_3ReOD]_4$.
$\nu$(OD) in Nujol: 2620s 2630s.

$[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$ (11)

0,63 g $[(OC)_4ReCOOH]_n$ werden in 40 ml Aceton gelöst und die gelbliche Lösung, falls erforderlich, rasch filtriert. Wenige Minuten nach Ansetzen der Lösung beginnt ein Niederschlag auszufallen. Nach ca. 30-40 min Rühren wird die Suspension im Vakuum auf etwa 4 ml eingeengt. Der farblose Niederschlag wird abgefrittet oder abzentrifugiert, zweimal mit 2 ml Aceton gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.
Ausbeute: 56%.
Schmelzpunkt: ab ca. 120°C-130°C hellgelb, danach allmählich Farbvertiefung der immer noch festen Substanz, bei 175°C entsteht eine tiefrote Schmelze (Zersetzung).

$C_{20}O_{22}Re_4$ Ber. C 17,97 H -
(1337,0) Gef. C 18,15 H 0,14

Der luftstabile Komplex $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$ löst sich in THF, nur mäßig in Aceton und Dichlormethan und zunehmend schlechter in Chloroform, $CCl_4$ und ist unlöslich in Cyclohexan. Die Aceton-Mutterlauge enthält, neben etwas $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$, mindestens zwei weitere, sehr gut acetonlösliche Verbindungen. Wie die IR-Daten und die Dünnschichtchromatographie (auf $SiO_2$ mit Aceton/Hexan-Mischungen und einer $[(OC)_3ReOH]_4$ -Vergleichsprobe) zeigen, handelt es sich bei der einen Verbindung um $[(OC)_3ReOH]_4$. Die zweite Verbindung

tritt nur in geringen Mengen auf und konnte nicht völlig frei von $[(OC)_3ReOH]_4$ erhalten werden. Die IR-Banden bei 1362s, 1305m, 1267w zeigen, daß bei ihr eine $CO_2$-verbrückte Struktur, ähnlich wie bei $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$, vorliegen muß.

Kristalle von $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$

30 mg $[(OC)_4ReCOOH]_n$ werden in 4-5 ml Aceton gelöst, filtriert und bei 0 bis -5°C 2 d stehen gelassen. Die kleinen Kristalle, Nadeln und dreieckige Prismen,werden mit Aceton und Diethylether gewaschen. Unter dem Stereomikroskop werden die Nadeln und die dreieckigen Prismen getrennt. Die IR-Spektren der Nadeln, Prismen und des bei Raumtemperatur dargestellten, mikrokristallinen Pulvers sind identisch. Da die so erhaltenen Kristalle noch etwas zu klein sind, werden die Prismen einer Lösung von etwa 20 mg $[(OC)_4ReCOOH]_n$ in 5 ml Aceton bei -5°C zugesetzt. Nach einigen Versuchen erhält man dreieckige Prismen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Röntgenstrukturanalyse von 11 (durchgeführt von U. Nagel und M. Steimann)

Kristalldaten: $C_{20}O_{22}Re_4$, Raumgruppe monoklin $P2_1/c$, a=1402,3(6), b=1121,8(4), c=1954,2(5)pm, ß=92,83(3)°, Z=4.

$\rho_{ber}$=2,89, $\rho_{exp}$=2,87(± 0,05) $g \cdot cm^{-3}$.

4392 Reflexe ($I > 1.5\ \sigma(I)$), 215 Parameter.

Messung: Syntex P3, Lösung: Shel XTL. $R_1$=0,084.

Thermolyse von $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$

106 mg (0.079 mmol) $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$ werden im Festzustand 3-4 h auf 130°C erhitzt. Die Substanz färbt sich langsam orangegelb. An den kälteren Stellen des Schlenkrohres

sublimieren einige Kristalle $Re_2(CO)_{10}$ (wenige mg). In der Gasphase kann CO IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Nach etwa 10 h Thermolyse bei 130°C-140°C ist ein Tricarbonyl entstanden. Aus dem Massenverlust folgt, daß etwa 5 Mol CO pro Mol $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$ freigesetzt werden.

Reduktion von $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$

205 mg (0.153 mmol) $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$ werden in 15 ml THF suspendiert und bei 0°C einige Stunden mit 0,3 ml 0,9%igem Natriumamalgam (1.5 mmol Natrium) gerührt. In der gelben THF-Phase kann $Re(CO)_5^-$ nachgewiesen werden. Nach Zugabe von 0,1 ml Methyliodid, Abziehen des THF bei 0°C und Sublimation wird $(OC)_5ReCH_3$ isoliert. Die $CO_2$-haltigen Produkte konnten nicht aufgeklärt werden.

Umsetzung von $[(OC)_5MnOH_2]^+$ mit Halogenidionen

Die Reaktionen können an Luft, besser aber unter Schutzgas mit stickstoffgesättigtem Wasser durchgeführt werden.
104 mg (0.369 mmol) $(OC)_5MnFBF_3$ werden in 8 ml Wasser gelöst, kurz gerührt und filtriert. Das gelbe Filtrat wird mit einer Lösung von 0,30 g (2.0 mmol) NaI in 1 ml Wasser versetzt. Nach etwa 10 min wird das orangegelbe $(OC)_5MnI$[143)] abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Sicapent getrocknet. Ausbeute: 35%.
Mit NaCl bzw. KBr entstehen $(OC)_5MnCl$ [143)] (Reaktionsdauer 30 min, Ausbeute 49%) und $(OC)_5MnBr$[143)] (Reaktionsdauer 15 min, Ausbeute 40%).
$[(OC)_5MnOH_2]^+$ ist in wäßriger Lösung nicht stabil und zersetzt sich langsam unter Bildung von CO, $CO_2$, etwas $(OC)_5MnH$ und CO-ärmeren Mangancarbonylen.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5ClMnO_5$ | Ber. C 26,06 | H - | |
| | Gef. C 26,09 | H 0,12 | |
| $C_5BrMnO_5$ | Ber. C 21,85 | H - | |
| | Gef. C 21,89 | H 0,0 | |
| $C_5IMnO_5$ | Ber. C 18,66 | H - | |
| | Gef. C 18,45 | H 0,48 | |

Pentacarbonylrheniumnitrat [145)]

$(OC)_5ReONO_2$

Die filtrierte Lösung von 160 mg (0.39 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ in 4 ml dest. Wasser wird mit einer Lösung von 0,20 g (2.0 mmol) $KNO_3$ in 1 ml dest. Wasser versetzt. Nach 6 h wird der farblose Komplex abgenutscht, mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum über Sicapent getrocknet.

Ausbeute: 55%.

$(OC)_5ReONO_2$ sublimiert im Hochvakuum langsam bei 60-80°C.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5NO_8Re$ | Ber. C 15,47 | H - | N 3,61 |
| (388,3) | Gef. C 15,70 | H 0,15 | N 3,67 |

Werden statt $KNO_3$ die wäßrigen Lösungen von $N(C_2H_5)_4Cl$ oder NaCl, KBr, NaI, KOCN verwendet, so entstehen die ebenfalls bekannten farblosen Komplexe $(OC)_5ReX$ (X=Cl [143,144)], Br [143,144)], I [143,144)], NCO [146)]). Ungefähre Reaktionszeiten und Ausbeuten: X=Cl (1 h, 82%), Br (1 h, 95%), I (30 min, 95%), NCO (8 h, 12%). Bei der Darstellung des Isocyanatkomplexes $(OC)_5ReNCO$ darf die KOCN-Lösung nicht so konzentriert sein, daß sie basisch reagiert. Es entsteht sonst $[(OC)_4ReCOOH]_n$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5ClO_5Re$ | Ber. C 16,60 | H - | |
| | Gef. C 16,62 | H 0,27 | |
| $C_5BrO_5Re$ | Ber. C 14,79 | H - | |
| | Gef. C 15,06 | H 0,27 | |
| $C_5IO_5Re$ | Ber. C 13,25 | H - | |
| | Gef. C 13,38 | H 0,20 | |

Pentacarbonylrheniumthiocyanat (12)

$(OC)_5ReSCN$

Die filtrierte Lösung von 0,19 g (0.46 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ (oder $(OC)_5ReOHBF_3$) in etwa 10 ml dest. Wasser wird unter Rühren mit 0,30 g (3.1 mmol) KSCN in 10 ml dest. Wasser versetzt. Der nach wenigen Minuten ausfallende farblose Niederschlag wird nach 1/4-1/2 h abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum über Sicapent getrocknet.

Ausbeute: 46% (beim vierfachen Ansatz bis 80%)

Schmelzpunkt: 103-104°C (Zersetzung unter Gasentwicklung)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6NO_5ReS$ | Ber. | C 18,75 | H - | N 3,64 | S 8,34 |
| (384,3) | Gef. | C 18,93 | H 0,29 | N 3,62 | S 8,24 |

(osmometrisch in $CHCl_3$): 373 g/mol

Pentacarbonylrheniumselenocyanat (13)

$(OC)_5ReSeCN$

Die filtrierte Lösung von 0,22 g (0.53 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ in 10 ml dest. Wasser wird unter Rühren mit einer Lösung von 0,15 g (1.0 mmol) KSeCN in ca. 5 ml dest. Wasser versetzt. Nach ca. 2 min wird der farblose bis blaßrosafarbene Niederschlag abgenutscht, mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum über Sicapent getrocknet. Ausbeute: 61% (beim dreifachen Ansatz bis 77%). Der stabile, bei 60°C im Hochvakuum sublimierbare Komplex ist farblos. Die blaßrosa Farbe stammt wahrscheinlich von Spuren elementarem, rotem Selen, das mit Säuren aus $SeCN^-$ entsteht. Das Filtrat der obigen Reaktion färbt sich deshalb allmählich rot.

Schmelzpunkt: 128-130°C (Zersetzung unter Gasentwicklung und Rotfärbung)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_6NO_5ReSe$ | Ber. | C 16,71 | H - | N 3,25 |
| (431,2) | Gef. | C 16,55 | H 0,22 | N 3,23 |

(osmometrisch in Aceton): 427;437 g/mol

Pentacarbonylrheniumfluorid (14) [154]

$(OC)_5ReF$

0,59 g (0.72 mmol) $[(OC)_5ReFRe(CO)_5]^+PF_6^-$ werden bei -40°C in 8 ml Acetonitril (vorgekühlt auf -40°C) unter Rühren gelöst. Nach ca. 10-20 min beginnt ein farbloser Niederschlag aus der Lösung auszufallen. Es kann vorkommen, daß der Niederschlag bereits ausfällt, bevor $[(OC)_5ReFRe(CO)_5]^+PF_6^-$ sich gelöst hat und somit dauernd eine Suspension vorliegt. Nach 6-7 h wird das ausgefallene $(OC)_5ReF$ bei -40°C abzentrifugiert und zweimal mit je 5 ml Acetonitril (vorgekühlt auf -40°C) bei -40°C gewaschen. Der Komplex wird, bis er trocken ist, bei -40°C, danach bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute an $(OC)_5ReF$ : 0,21 g (42%).
Die gesammelten Acetonitrillösungen werden bei Raumtemperatur auf ca. 1/4 des Volumens eingeengt und mit etwa 30 ml Diethylether versetzt. Der bekannte farblose Komplex $[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+PF_6^-$ wird abzentrifugiert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute an $[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+PF_6^-$ : 0,27-0,32 g (36-43 %).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_5FO_5Re$ | Ber. C 17,39 | H - | | |
| (345,25) | Gef. C 17,41 | H 0,07 | | |
| $C_7H_3F_6NO_5PRe$ | Ber. C 16,41 | H 0,59 | N 2,73 | |
| (512,3) | Gef. C 16,51 | H 0,86 | N 2,79 | |

Das farblose $(OC)_5ReF$ ist im Festzustand zumindest einen Tag bei Raumtemperatur an Luft stabil. In Lösung (Dichlormethan, Acetonitril, Aceton) dagegen beginnt der Komplex bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten sich zu zersetzen. Soll der Komplex für längere Zeit aufbewahrt werden, empfiehlt sich Lagerung unter Schutzgas bei -20°C.

Reaktion von $(OC)_5ReF$ mit NaCl in Wasser

59 mg (0.17 mmol) $(OC)_5ReF$ werden mit 5 ml dest. Wasser unter Argon gerührt. Nach 30 min hat sich fast alles gelöst. Die filtrierte Lösung wird mit einer wäßrigen Lösung von 0,2 g NaCl versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgefrittet, mit Wasser gewaschen und über Sicapent ($P_2O_5$) getrocknet. Es ist $(OC)_5ReCl$, das in einer Ausbeute von 79% isoliert wird.

$(OC)_5ReF$ in Dichlormethan und Acetonitril

$(OC)_5ReF$ wird in $CH_2Cl_2$ bzw. $CH_3CN$ gelöst. Von den Lösungen werden in 5 min Abständen, später in längeren Abständen IR-Spektren aufgenommen. Bereits nach wenigen Minuten beginnen in beiden Lösungsmitteln neue Banden anzuwachsen. Nach 24 h sind wahrscheinlich Tricarbonyle ( $\nu$(CO) in $CH_2Cl_2$: 2040m 1933s, $\nu$(CO) in $CH_3CN$: 2035m 1920s 1900s) entstanden. Sie wurden nicht isoliert.

Umsetzung von $(OC)_5ReF$ mit $AsPh_4Cl \cdot H_2O$ in $CH_2Cl_2$

215 mg (0.62 mmol) $(OC)_5ReF$ und 135 mg (0.31 mmol) Tetraphenylarsoniumchloridmonohydrat werden jeweils in $CH_2Cl_2$ gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt und in einem Schlenkrohr, das nur mit einem Gummistopfen verschlossen ist, stehen gelassen. Im Laufe von 3-4 Wochen dampft der Großteil des Lösungsmittels langsam ab, die anfangs vorhandenen etwa 10 ml $CH_2Cl_2$ verringern sich nach dieser Zeit auf etwa 2 ml. Während dieser Konzentration wachsen 2 Arten von Kristallen. Zunächst bilden sich dicke, farblose, quaderförmige Nadeln von $(OC)_5ReCl$, später dann dünne, farblose Nadeln **14a**, die an einem Ende "igelartig" zu einem Bündel zusammengewachsen sind. Die Mutterlauge wird dekantiert und die Kristalle einige Male mit wenig $CH_2Cl_2$ kurz gewaschen. Sie werden im Ölpumpenvakuum etwa 30 min getrocknet. Die beiden Kristalltypen werden an Luft von Hand getrennt.

Ausbeute an $(OC)_5ReCl$: 20 mg

Ausbeute an Nadelbündeln 14a: 35 mg.

14a Gef. C 31,95 H 2,15

Mit Hilfe von Ultraschall oder durch Klopfen zerfallen die Bündel 14a größtenteils zu einzelnen, feinen Nadeln. Von den hexagonalen Kristallen 14a wird zur Zeit eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Wenn statt $AsPh_4Cl \cdot H_2O$ der Komplex $[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+X^-$ ($X=BF_4$, $PF_6$) mit $(OC)_5ReF$ in $CH_2Cl_2$ ähnlich wie oben beschrieben umgesetzt wird, entstehen hexagonale, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle 14b. Die Ausbeuten sind sehr klein. 14b könnte ein ähnliches Anion wie 14a enthalten. Die IR-Daten von 14b sprechen dafür, daß das Gegenion $[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+$ ist.

IR-Daten von 14a und 14b

| | 14a | 14b |
|---|---|---|
| $\nu$(CO) a) | 2030sh 2008s 1889vs 1860vs | 2175w 2110w 2065s 2030m 1890vs br |
| $\nu$(CO) b) | 2025sh 2010sh 2005m 1892s br 1875sh | 2169w 2100sh 2060s 2024s/m 2012m/w 1914s 1898s |
| $\nu$(CN) a) | | 2305vw 2325vw |
| weitere Banden a) | wie bei $AsPh_4^+$, 3645m 3340m/w | |

a) in KBr b) in Aceton

Pentacarbonylnitro- und nitritorhenium (15)

$(OC)_5ReNO_2$, $(OC)_5ReONO$

225 mg (0.545 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 10 ml dest. Wasser gelöst, filtriert und zum Filtrat eine Lösung von 0,20 g (2.9 mmol) $NaNO_2$ in 10 ml dest. Wasser unter Rühren zugegeben. Der ausfallende, schwach blaßgelbe Komplex wird nach 1/4-1/2 h abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und im Vakuum über Sicapent ($P_2O_5$) getrocknet. Ausbeute: 82%.

Der luftstabile Komplex kann im Hochvakuum bei 50-60°C sublimiert werden und ist danach farblos.

Schmelzpunkt: 105-107°C (Zersetzung unter Gasentwicklung und Orangefärbung)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_5NO_7Re$ | Ber. | C 16,13 | H - | N 3,76 |
| (372,3) | Gef. | C 16,43 | H 0,19 | N 3,70 |

(osmometrisch in Aceton): 376 g/mol

Wird in der obigen Umsetzung statt $NaNO_2$ der Komplex $Na_3[Co(NO_2)_6]$ verwendet (Molverhältnis $(OC)_5ReFBF_3/Na_3[Co(NO_2)_6] \sim 1/1$), so entsteht dasselbe Isomerengemisch $(OC)_5ReNO_2/(OC)_5ReONO$ wie mit $NaNO_2$.

Isomerisierung $(OC)_5ReNO_2 \rightleftharpoons (OC)_5ReONO$

Das feste Nitro-/Nitritogemisch wird in $CH_2Cl_2$ oder $CD_3CN$ gelöst, danach sofort und weiter im 3-4 Minutenabstand IR-Spektren von 1600-900 $cm^{-1}$ aufgenommen. Wegen Lösungsmittelabsorption kann in $CD_3CN$ die Bande bei etwa 1050 $cm^{-1}$ nicht beobachtet werden. In Lösung wandelt sich ein Teil der Nitro- in die Nitritoverbindung um, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Nach ca. 1/2 - 1 h werden die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der zurückbleibende Feststoff besitzt dasselbe Isomerenverhältnis wie der ursprüngliche Feststoff und in Lösung kann wiederum die Isomerisierung eines Teils der Nitro- in die Nitritoform beobachtet werden.

Pentacarbonylrheniumformiat (16)

$(OC)_5ReOCHO$

0,40 g (0.97 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in ca. 10 ml dest. Wasser gelöst und filtriert. Dem Filtrat wird eine zuvor hergestellte Mischung (pH etwa 3-4) aus 0,30 ml konz. Ameisensäure und 4 ml 1m wäßrige NaOH zugegeben. Es wird 1-2 Tage gerührt. Der farblose Komplex wird abfiltriert, mit dest. $H_2O$ gewaschen und im Vakuum über Sicapent getrocknet.

Ausbeute: 38%

Schmelzpunkt: 106-108°C

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6HO_7Re$ | Ber. C 19,41 | H 0,27 | |
| (371,3) | Gef. C 19,73 | H 0,19 | |
| | (osmometrisch in Aceton): 397 g/mol | | |

Die Kristallisation des luftstabilen Formiatokomplexes kann manchmal verzögert sein, vor allem wenn statt der Ameisensäure/Natriumformiatlösung nur Ameisensäure verwendet und nicht gerührt wird. $(OC)_5ReOCHO$ fällt dann in grobkristallinen Nadelbüscheln an.

μ-Quadratatobis(rheniumpentacarbonyl) (17)

$(OC)_5ReC_4O_4Re(CO)_5$

249 mg (0.603 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 2 ml dest. Wasser gelöst, filtriert und mit 1-2 ml dest. Wasser nachgewaschen. Das gesamte Filtrat wird mit einer Lösung von 35 mg (0.31 mmol) Quadratsäure in 3 ml dest. $H_2O$ versetzt und 2-3 Tage gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 46%

Beim Erhitzen zersetzt sich der Komplex allmählich ohne zu schmelzen.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{14}O_{14}Re_2$ | Ber. C 21,99 | H - | O 29,30 |
| (764,6) | Gef. C 22,11 | H 0,06 | O 30,1 |

Der Quadratatkomplex löst sich nur schlecht in den üblichen Lösungsmitteln, aber deutlich besser als $(OC)_5ReC_2O_4Re(CO)_5$. $(OC)_5ReC_4O_4Re(CO)_5$ kann aus Acetonitril (Lösungsmittel)/Diethylether umgefällt werden. Im Massenspektrum (EI,70eV) kann bei 100-110°C starke CO-Abspaltung beobachtet werden, Re-haltige Bruchstücke treten nicht auf.

<u>μ-Oxalatobis(rheniumpentacarbonyl)</u> (<u>18</u>)

<u>$(OC)_5ReC_2O_4Re(CO)_5$</u>

Die filtrierte Lösung von 380 mg (0.92 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ in 4-5 ml dest. Wasser wird mit einer Lösung von 58 mg (0.46 mmol) Oxalsäuredihydrat in 2 ml dest. Wasser versetzt und 1-2 Tage gerührt. Der farblose, luftstabile Niederschlag wird abgenutscht, mit dest. $H_2O$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 65%

Schmelzpunkt: 249-250°C (Zersetzung unter Gasentwicklung und Gelborangefärbung)

| | | |
|---|---|---|
| $C_{12}O_{14}Re_2$ | Ber. C 19,46 | H - |
| (740,5) | Gef. C 19,50 | H 0,23 |

Der Oxalatokomplex ist unlöslich bis sehr schwerlöslich in Lösungsmitteln wie Pentan, $CH_3OH$, Aceton, $CH_2Cl_2$, THF, $CH_3CN$ oder DMSO. Im Massenspektrum (EI,70eV, 70-200°C) sind keine Re- oder $Re_2$-haltige Fragmente zu beobachten.

<u>Rheniumpentacarbonyl(p-nitrothiophenolat)</u> (<u>19</u>)

<u>$(OC)_5ReSC_6H_4NO_2$</u>

Die Darstellung und Reinigung von $(OC)_5ReSC_6H_4NO_2$ erfolgt am besten unter sauerstofffreiem Schutzgas.

0,4 g para-Nitrothiophenol werden in 200 ml bestickstofftem dest. Wasser suspendiert und mehrere Stunden gerührt. Die Suspension wird abgefrittet und das gelborange Filtrat mit

einer filtrierten, bestickstofften Lösung von 0,21 g (0.51 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ in 10 ml dest. Wasser versetzt. Es wird über Nacht gerührt und der gelbe bis orangegelbe, flockige Niederschlag abgefrittet. Er wird mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum über Sicapent getrocknet.

Ausbeute: 54%

50 mg des Komplexes werden in ca. 1,5 ml bestickstofftem $CH_2Cl_2$ gelöst und mitteldruckchromatographisch mit bestickstofftem $CH_2Cl_2$ als Elutionsmittel gereinigt (Lobar-Fertigsäule mit $SiO_2$ als stationäre Phase, Korngröße 40-63 µm, Flußrate~100 ml/h). Die erste Fraktion besteht aus geringen Mengen des blaßgelben Disulfids P,P'-$O_2N$-$C_6H_4$-S-S-$C_6H_4$-$NO_2$ (Fp gefunden 181-182°C, Lit. 182-183°C). Ein kleiner Vorlauf der unmittelbar folgenden orangeroten Hauptfraktion wird getrennt aufgefangen, da er noch etwas Disulfid enthalten kann. Die auf der Säule orangerote Hauptfraktion verläßt die Säule mit gelber Farbe. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. 1/2 ml $CH_2Cl_2$ eingeengt und die Suspension zur vollständigen Fällung mit einigen ml Pentan versetzt. Der gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 40 mg.

Die dritte, nur langsam wandernde, gelbbraune Fraktion wurde nicht aufgeklärt.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{11}H_4NO_7ReS$ | Ber. | C 27,50 | H 0,84 | N 2,92 | S 6,67 |
| (480,4) | Gef. | C 27,56 | H 1,00 | N 2,93 | S 7,05 |
| | | (osmometrisch in Aceton): 498 g/mol | | | |

Beim Erhitzen zersetzt sich $(OC)_5ReSC_6H_4NO_2$ allmählich ohne zu schmelzen. In Lösung, vor allem an Luft, entsteht ein Gemisch farbiger Verbindungen, wie Dünnschichtchromatogramme zeigen.

**19** löst sich gut in Aceton, $CH_2Cl_2$, schlechter in Diethylether. In Pentan ist **19** unlöslich.

<u>μ-Tetrathioquadratatobis(rheniumpentacarbonyl)</u> (**20**)

<u>$(OC)_5ReC_4S_4Re(CO)_5$</u>

Die Darstellung und chromatographische Reinigung erfolgt am besten unter sauerstofffreiem Schutzgas.

0,48 g (1.16 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 15 ml dest. Wasser gelöst, filtriert und zu einer tiefgelben ebenfalls filtrierten Lösung von 0,16 g (0.59 mmol) Kaliumtetrathioquadratat-Monohydrat $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ in 15 ml dest. Wasser zugetropft. Nach 1-2 h Rühren wird der feinteilige, orangefarbene Niederschlag abzentrifugiert und mehrmals mit dest. Wasser aufgerührt und wieder abzentrifugiert. Er wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 92%.

140 mg des Komplexes werden mitteldruckchromatographisch mit bestickstofftem $CH_2Cl_2$/Hexan (2:1) als Elutionsmittel und $SiO_2$ als stationäre Phase (Lobar-Fertigsäule, Größe B, Korngröße 40-63 μm, Merck) gereinigt. Die erste Fraktion ist rot, von verschwindender Menge und tritt nicht immer auf. Unmittelbar auf eine zweite orangefarbene Zone, die getrennt aufgefangen wird, folgt die tiefrote Hauptfraktion. Diese wird im Wasserstrahlpumpenvakuum weitgehend eingeengt, wobei der orangefarbene Komplex $[(OC)_5ReC_4S_4Re(CO)_5]$ ausfällt. Er wird von der nahezu farblosen Hexanphase abzentrifugiert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 100-120 mg.

Die nur sehr langsam wandernde, ebenfalls tiefrote vierte Zone enthält nur geringe Mengen einer nicht aufgeklärten Verbindung, die mit Aceton oder Methanol eluiert werden kann.

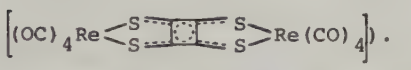
$(OC)_5ReC_4S_4Re(CO)_5$ ist im festen Zustand zumindest über mehrere Tage luftstabil und löst sich gut in den meisten Lösungsmitteln außer den stark unpolaren (z.B. Pentan). Konzentrierte Lösungen

sind tiefrot, verdünnte gelb. Beim Erhitzen zersetzt sich der Komplex unter allmählicher Farbvertiefung ohne (bis 340°C) zu schmelzen. Festes **20** färbt sich nach einigen Monaten langsam tiefrot und ist in Lösung nur begrenzt stabil.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{14}O_{10}Re_2S_4$ | Ber. | C 20,29 | H - | S 15,47 | |
| (828,8) | Gef. | C 20,64 | H 0,12 | S 15,35 | 15,96 |

(osmometrisch in Aceton): 861 g/mol

Die 1. Fraktion der Chromatographie von **20** besteht aus einem $C_4S_4$-haltigem Tetracarbonyl (Ausbeuten: 0-3 mg; $\nu$(CO) in KBr: 2108m 2025s 1994s 1944s 1920vw; mögliche Struktur:



<u>fac-trisisothiocyanato-tris((μ-isothiocyanat)pentacarbonylrhenium) chrom(III)</u> (**21**)

<u>$(SCN)_3Cr(\mu\text{-}NCS)_3[Re(CO)_5]_3$</u>

Zu einer filtrierten Lösung von 215 mg (0.521 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ in 5 ml dest. Wasser wird eine tiefrotviolette Lösung von 102 mg (0.173 mmol) $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ in 3 ml dest. Wasser getropft. Nach ca. 1/4 h wird der grauviolette Niederschlag abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 71-86%.

$Cr(NCS)_6[Re(CO)_5]_3$ färbt sich ab ca. 85-90°C dunkel und bleibt bis über 350°C fest.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{21}CrN_6O_{15}Re_3S_6$ | Ber. | C 18,29 | H - | N 6,09 | S 13,95 | Cr 3,77 |
| (1379,2) | Gef. | C 18,54 | H 0,15 | N 6,15 | S 13,89 | Cr 3,8 |

Auch wenn $(OC)_5ReFBF_3$ und $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ im Molverhältnis 1:1 eingesetzt werden, entsteht der gleiche Komplex wie beim Molverhältnis 3:1. Die Ausbeute (bezogen auf Re) liegt aber deutlich niedriger.

Die osmometrisch in Aceton bestimmte Molmasse liegt kurz nach dem Lösen bei 1117. Sie nimmt mit dem Alter der Lösung ab und

liegt nach ca. 1/4 h bei 928, nach ca. 1/2 h bei 847. Die anfangs violette Acetonlösung färbt sich langsam grün.

Cyano(μ-cyano-pentacarbonylrhenium)gold(I) (22)

$NCAuCNRe(CO)_5$

Eine filtrierte Lösung von 0,22 g (0.53 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ in 10 ml dest. Wasser wird mit einer Lösung von 0,15 g (0.52 mmol) $KAu(CN)_2$ in 5 ml dest. Wasser versetzt und einen Tag lang unter Lichtausschluß gerührt. Der blaßgelbe Niederschlag wird abgenutscht, mit dest. Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Er wird in 10 ml absolutem, schutzgasgesättigtem $CH_2Cl_2$ gelöst und von geringen Mengen eines gelben Rückstands abzentrifugiert. Zu der klaren, farblosen $CH_2Cl_2$-Lösung werden etwa 30 ml absolutes Pentan unter Rühren zugetropft. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert und unter Lichtausschluß im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 70%.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Komplex ohne zu schmelzen.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_7AuN_2O_5Re$ | Ber. | C 14,62 | H - | N 4,87 |
| (575,3) | Gef. | C 15,03 14,82 | H 0,0 0,15 | N 5,05 |
| | | (osmometrisch in Aceton): 559 g/mol | | |

$NCAuCNRe(CO)_5$ ist im wesentlichen licht- und luftstabil. Erst nach einigen Wochen an Licht färbt sich der farblose Komplex blaßgelb bis blaßviolett.

cis-dicyanobi((μ-cyano)pentacarbonylrhenium)platin(II) (23)

$(NC)_2Pt(\mu\text{-}CN)_2[Re(CO)_5]_2$

243 mg (0.588 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 3 ml dest. Wasser gelöst, filtriert und viermal mit je 1 ml dest. Wasser nachgewaschen. Das gesamte Filtrat wird mit einer farblosen Lösung von 111 mg (0.294 mmol) des gelben $K_2Pt(CN)_4$ in 1 ml dest. Wasser versetzt. Nach ca. 4-6 h Rühren wird der farblose Nieder-

schlag abgenutscht, mit dest. Wasser gewaschen und im Hochvakuum über Sicapent getrocknet. Der so erhaltene farblose Komplex enthält noch Kristallwasser und hat die Zusammensetzung $Pt(CN)_4[Re(CO)_5]_2 \cdot H_2O$. Bis auf die recht scharfen $\nu(OH)$-Banden bei 3575m, 3525m, 3490m, 3450m[a)] und $\delta(HOH)$-Bande bei 1630w $cm^{-1}$ [a)] hat er in Lösung dieselben spektroskopischen Eigenschaften wie der wasserfreie Komplex. Ausbeute: 70-80%.

Die folgenden Operationen werden unter Schutzgas mit absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt.

154 mg $Pt(CN)_4[Re(CO)_5]_2 \cdot H_2O$ werden in 5 ml Aceton gelöst und filtriert. Zum farblosen Filtrat werden ca. 20-30 ml Diethylether zugetropft. Der flockige, farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum 20-25 h getrocknet. Beim Trocknen färbt sich der Komplex blaßgelbgrün. Ausbeute an $Pt(CN)_4[Re(CO)_5]_2$: 140 mg (93%).

Beim Erhitzen zersetzt sich der Komplex allmählich ohne (bis 350°C) zu schmelzen.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{14}N_4O_{10}PtRe_2$ | Ber. | C 17,67 | H - | N 5,89 |
| (951,7) | Gef. | C 17,66 | H 0,05 | N 5,92 |
| | | (osmometrisch in Aceton): 1065 g/mol | | |
| $C_{14}H_2N_4O_{11}PtRe_2$ | Ber. | C 17,34 | H 0,21 | N 5,78 |
| (969,7) | Gef. | C 17,28 | H 0,32 | N 5,81 |

<u>Pentacarbonylrheniumcyanid</u> (24)

<u>$(OC)_5ReCN$</u>

Die filtrierten Lösungen von 110 mg (0.27 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ in 4 ml dest. Wasser und 70 mg (0.29 mmol) $K_2[Ni(CN)_4]$ in 2 ml dest. Wasser werden vereinigt und 3-4 h gerührt. Die entstehende Suspension riecht nach HCN. Der blaßblaugrüne Niederschlag wird abgenutscht, mit dest. Wasser gewaschen und über Sicapent ge-

---

a) in Nujol

trocknet. Er wird mit insgesamt etwa 50 ml Aceton bei Raumtemperatur gerührt und vom unlöslichen blaßblauen $Ni(CN)_2 \cdot xH_2O$ abfiltriert. Die Filtration muß u.U. wiederholt werden. Das klare, farblose Filtrat wird im Wasserstrahlpumpenvakuum bis auf ca. 1 ml eingeengt, der ausgefallene, farblose Niederschlag abzentrifugiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 70%.

Schmelzpunkt: 188-194°C (unter Zersetzung und Gasentwicklung). Bei höheren Temperaturen wird die Schmelze wieder fest.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_6NO_5Re$ | Ber. | C 20,46 | H – | N 3,98 |
| (352,3) | Gef. | C 20,61 | H 0,05 | N 3,95 |
| | | (osmometrisch in Aceton): 407 g/mol | | |

$(OC)_5ReCN$ löst sich nur schlecht selbst in polaren Lösungsmitteln wie $CHCl_3$, $CH_2Cl_2$ oder Aceton. Setzt man $(OC)_5ReFBF_3$ und $K_2[Ni(CN)_4]$ im Molverhältnis 2:1 in Wasser um, so entsteht ebenfalls $(OC)_5ReCN$ und kein $CN^-$ -verbrückter Komplex.

<u>Umsetzung von $Na[Re(CO)_5]$ mit BrCN</u>

80 mg (0.75 mmol) BrCN werden in etwa 1 ml THF gelöst und zu einer $Na[Re(CO)_5]$-Lösung in THF (aus 0,23 g = 0.35 mmol $Re_2(CO)_{10}$ und 1,5 ml 0,7%igem Natriumamalgam) bei -30°C zugetropft. Über Nacht wird bei -20°C gerührt und am nächsten Tag der Niederschlag bei etwa -30°C abzentrifugiert. Er wird zweimal mit wenig THF bei -30°C, danach mit Wasser bei Raumtemperatur gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der auf diese Weise in 25% Ausbeute isolierte farblose Komplex ist nicht das erwartete $(OC)_5ReCN$, sondern $(OC)_5ReBr$. Auch aus der THF-Lösung oder nach Durchführung der obigen Reaktion bei Raumtemperatur konnte kein $(OC)_5ReCN$ gewonnen werden.

Versuche zur Darstellung von $(OC)_5Re-N{\equiv}C$

90 mg (0.091 mmol) $[(OC)_5Re-NC-Au-CN-Re(CO)_5]^+BF_4^-$ werden in 15 ml dest. Wasser gelöst und filtriert. Das farblose Filtrat wird zu einer wäßrigen Lösung von 0,30 g (1,2 mmol) $Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O$ oder (in einem zweiten Ansatz) 0,10 g (1.5 mmol) KCN zugetropft. Nach 3-4 h Rühren wird der farblose Niederschlag abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Sicapent getrocknet. Ausbeute an $(OC)_5ReCN$: 45-55 mg (70-85%).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6NO_5Re$ | Ber. C 20,46 | N 3,98 | |
| | Gef. C 20,58 | N 3,72. | |

Tetrakis(μ-cyano-rheniumpentacarbonyl)platin(II)-bistetrafluoroborat (25)

$[Pt(CN)_4[Re(CO)_5]_4]^{2+}[BF_4^-]_2$

55 mg (0.133 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ und 59 mg (0.062 mmol) des blaßgelbgrünen $Pt(CN)_4[Re(CO)_5]_2$ (23) werden in 10 ml $CH_2Cl_2$ suspendiert. Die Suspension wird 1-2 Tage gerührt, abzentrifugiert und der Komplex mit ca. 15 ml $CH_2Cl_2$ gewaschen. Das farblose 25 wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 81%.

Der Komplex zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{24}B_2F_8N_4O_{20}PtRe_4$ | Ber. C 16,21 | H - | N 3,15 |
| (1777,8) | Gef. C 16,42 | H 0,14 | N 3,34 |

25 ist zumindest einige Tage im Festzustand an Luft stabil, löst sich nur sehr schlecht in $CH_2Cl_2$, besser in Aceton.

Bis(μ-cyano-rheniumpentacarbonyl)gold(I)-tetrafluoroborat (26)

$[(OC)_5ReNCAuCNRe(CO)_5]^+BF_4^-$

Ein Gemisch aus 84 mg (0.203 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ und 111 mg (0.193 mmol) $Au(CN)_2Re(CO)_5$ (22) wird mit 10 ml $CH_2Cl_2$ versetzt und unter Lichtausschluß 1 h gerührt. Von geringen Trübungen

wird abzentrifugiert und zur farblosen $CH_2Cl_2$-Lösung etwa 20 ml Diethylether zugetropft. Der ausgefallene, voluminöse Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und 20 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 90-95%.

Die Verbindung färbt sich ab ca. 130°C violett und bleibt bis über 320°C fest.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}AuBF_4N_2O_{10}Re_2$ | Ber. | C 14,58 | H - | N 2,83 | |
| (988,3) | Gef. | C 14,90 | H 0,30 | N 2,73 | 2,85 |

Das farblose 26 löst sich in $CH_2Cl_2$, Aceton oder Wasser. Der Komplex ist über einige Tage luftstabil und färbt sich an Licht nach einigen Wochen blaßrosa bis blaßviolett.

(μ-cyano)-bis(rheniumpentacarbonyl)tetrafluoroborat (27)

$[(OC)_5Re\text{-}CN\text{-}Re(CO)_5]^+BF_4^-$

51 mg (0.145 mmol) $(OC)_5ReCN$ (24) werden in 25 ml $CH_2Cl_2$ gerührt, wobei sich ein großer Teil löst. Nach Zugabe von 58 mg (0.140 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ wird die Suspension 1-2 Tage gerührt und abzentrifugiert. Der Niederschlag wird gut mit $CH_2Cl_2$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 93%.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{11}BF_4NO_{10}Re_2$ | Ber. | C 17,26 | H - | N 1,83 |
| (765,3) | Gef. | C 17,44 | H 0,32 | N 2,13 |

Der farblose Komplex 27 ist nahezu unlöslich in $CH_2Cl_2$, löslich aber z.B. in Aceton.

(μ-Formiat)bis(rheniumpentacarbonyl)tetrafluoroborat (28)

$[[(OC)_5Re]_2O_2CH]^+BF_4^-$

82 mg (0.20 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden mit einer Lösung von 79 mg (0.21 mmol) $(OC)_5ReOCHO$ (16) in 15 ml $CH_2Cl_2$ versetzt und die

Suspension ca. 3 h gerührt. Das in $CH_2Cl_2$ nur sehr schwerlösliche $(OC)_5ReFBF_3$ reagiert zum löslichen formiatverbrückten Komplex. Die klare, farblose Lösung wird im Vakuum auf wenige ml eingeengt und die jetzt vorliegende Suspension zur vollständigeren Fällung mit etwa 15 ml Diethylether versetzt. Der farblose Komplex wird abzentrifugiert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum 20 h getrocknet.

Ausbeute: 88%.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{11}HBF_4O_{12}Re_2$ | Ber. | C 16,84 | H 0,13 |
| (784,3) | Gef. | C 16,95 | H 0,23 |

28 schmilzt bei 125-135°C unter Zersetzung und wird bei höheren Temperaturen wieder fest und langsam dunkel. Im Festzustand ist der Komplex zumindest einige Tage auch an Luft stabil. Von Nukleophilen wie $H_2O$, $C_2H_5OH$ oder $Cl^-$ wird in Lösung der formiatverbrückte Komplex gespalten unter Freisetzung von $(OC)_5ReOCHO$.

(μ-tetrathioquadratat)tetrakis(rheniumpentacarbonyl)bistetrafluoroborat (29)

$[C_4S_4[Re(CO)_5]_4]^{2+}[BF_4^-]_2$

209 mg (0.506 mmol) mit dem Rührfisch unter Argon fein zermahlenes $(OC)_5ReFBF_3$ werden mit einer tiefroten Lösung von 210 mg (0.253 mmol) $[C_4S_4[Re(CO)_5]_2]$ (20) in 20 ml $CH_2Cl_2$ versetzt. Die Suspension wird 1-2 Tage gerührt. Der Niederschlag wird von der hellroten $CH_2Cl_2$-Phase abgefrittet, fünfmal mit je 10 ml $CH_2Cl_2$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 94%

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{24}B_2F_8O_{20}Re_4S_4$ | Ber. | C 17,42 | H - | S 7,75 | |
| (1654,9) | Gef. | C 17,28 | H 0,11 | S 7,68 | 8,25 |

Da die Verbindung das die Schwefel-Bestimmung störende Element Fluor enthält, müssen die gefundenen Werte für Schwefel mit Vorsicht interpretiert werden.
Der orangefarbene Komplex 29 löst sich in Aceton, Nitromethan oder Acetonitril. In Wasser, Diethylether löst er sich nicht, in $CH_2Cl_2$ oder Tetrahydrofuran kaum. Er kann auch aus $2(OC)_5ReFBF_3$ und $[C_4S_4[Re(CO)_5]_2]$ in Acetonlösung dargestellt werden. Beide Edukte lösen sich gut in Aceton. Nach Einengen, Fällen mit Diethylether und Waschen mit $CH_2Cl_2$ erhält man 29 in allerdings deutlich schlechteren Ausbeuten. An Luft ist der gelöste Komplex nicht sehr stabil, im Festzustand ist er beständiger.

Reduktion von $[C_4S_4[Re(CO)_5]_4]^{2+}[BF_4^-]_2$

0,15 g (0.09 mmol) 29 werden in 10 ml THF suspendiert und mit 0,9 ml 0,9%igem Natriumamalgam 7 h unter kräftigem Rühren reduziert. Die zu Beginn blaßorangegelbe THF-Phase färbt sich tiefrot. Das vom Amalgam abgetrennte THF wird filtriert. Die Lösung enthält $Re(CO)_5^-$, das nach Methylierung mit $CH_3I$, Abziehen des THF bei 0°C im Wasserstrahlpumpenvakuum und Sublimation als $(OC)_5ReCH_3$ nachgewiesen wird. Die $C_4S_4$-haltigen, Produkte konnten nicht eindeutig charakterisiert werden.

Hexacarbonylrhenium-tetrafluoroborat

$[Re(CO)_6]^+BF_4^-$

0,15 g (0.36 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 5 ml Methylenchlorid suspendiert und unter einer wasserfreien CO-Atmosphäre (zehnfacher molarer Überschuß an CO, 1 bar) einige Wochen gerührt. Der farblose, stabile Komplex wird abzentrifugiert, mit $CH_2Cl_2$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. $[Re(CO)_6]^+BF_4^-$ kann aus

Aceton/Methylenchlorid umgefällt werden.

Auch festes $(OC)_5ReFBF_3$ reagiert mit CO (1 bar). Die Reaktion ist allerdings sehr langsam. Auch nach zwei Monaten liegt neben $[Re(CO)_6]^+BF_4^-$ unumgesetztes $(OC)_5ReFBF_3$ vor.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6BF_4O_6Re$ | Ber. C 16,34 | H - | |
| (441,1) | Gef. C 16,23 | H 0,14 | |

Pentacarbonyl(schwefelwasserstoff)rheniumtetrafluoroborat (30)
$[(OC)_5Re(SH_2)]^+BF_4^-$

a) 0,27 g (0.65 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 5 ml $CH_2Cl_2$ suspendiert und unter einer statischen Schwefelwasserstoffatmosphäre (100 ml, 1bar, 20°C) 1 d gerührt. Der farblose, in $CH_2Cl_2$ nur schwerlösliche Komplex wird abzentrifugiert, mit $CH_2Cl_2$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 92%

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5H_2BF_4O_5ReS$ | Ber. C 13,43 | H 0,45 | S 7,17 |
| (447,1) | Gef. C 13,27 | H 0,56 | S 6,95 |

Da die Verbindung Fluor enthält, ist die S-Bestimmung mit Vorsicht zu interpretieren.

b) Auch wenn festes $(OC)_5ReFBF_3$ 4 Wochen unter einer Schwefelwasserstoffatmosphäre aufbewahrt wird, entsteht $[(OC)_5Re(SH_2)]^+BF_4^-$.

Ausbeute: quantitativ.

30 nimmt an Luft rasch Wasser auf und die $\nu$(SH)-Bande verschwindet. Der Komplex löst sich gut in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril (farblose Lösung) oder Aceton (gelbe Lösung), läßt sich aber aus diesen Lösungen nicht mehr isolieren.

Die aus den Lösungen zurückgewonnenen Verbindungen weisen im IR-Spektrum andere $\nu$(CO)-Schwingungen als 30 und keine $\nu$(SH)-Schwingung mehr auf.

Bei der aus Acetonitril isolierten Verbindung treten statt dessen IR-Banden bei 3390 m, scharf und 3220 m,br auf. Möglicherweise handelt es sich um $\nu$(NH)-Banden, was bedeuten würde, daß $[(OC)_5Re(SH_2)]^+$ das Acetonitril protoniert.

Ethenpentacarbonylmangantetrafluoroborat (31a)
$[(OC)_5Mn(C_2H_4)]^+BF_4^-$

a) 1,54 g (7.33 mmol) $(OC)_5MnCH_3$ und 2,50 g (7.57 mmol) $Ph_3CBF_4$ werden in 30 ml $CH_2Cl_2$ gelöst. Das Schutzgas wird durch wasserfreies Ethen (1 bar, 200 ml ~ 8 mmol) verdrängt, z.B. indem eingefroren, evakuiert und nach Wegnahme der Kühlung das Ethen zugeleitet wird. Etwa alle 2-3 d, wenn das Hg-Ventil deutlichen Unterdruck anzeigt, wird verbrauchtes Ethen ersetzt. Insgesamt wird 10-12 d gerührt, der ausgefallene Niederschlag abgefrittet und gut mit Methylenchlorid gewaschen. Der nahezu farblose, schwach blaßgelbe Komplex wird im Hochvakuum getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt.
Ausbeute: 63%.

b) 0,28 g (1.0 mmol) $(OC)_5MnFBF_3$ werden in 4 ml $CH_2Cl_2$ suspendiert und unter einer Ethenatmosphäre (1 bar, ca. 8 mmol) etwa 3 d gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Ausbeute: 85%.

| | | |
|---|---|---|
| $C_7H_4BF_4MnO_5$ | Ber. C 27,13 | H 1,30 |
| (309,8) | Gef. C 26,92 | H 1,53 |

Thermolyse von 31a

214 mg (0.691 mmol) $[(OC)_5Mn(C_2H_4)]^+BF_4^-$ werden in einem evakuierten Schlenkrohr mit Kühlfinger 2 d bei 150°C thermolysiert. Am Kühlfinger scheiden sich 61 mg (0.156 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ ab, als Rückstand verbleiben 32 mg (0.34 mmol) blaßrosa, fast

farbloses $MnF_2$. Die entstandenen Gase (CO, $C_2H_4$, $BF_3$) werden in einer 10 cm-Gasküvette IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Ethenpentacarbonylrheniumtetrafluoroborat (31b)
$[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$

a) 1,04 g (3.15 mmol) $Ph_3CBF_4$ und 1,05 g (3.08 mmol) $(OC)_5ReCH_3$ werden in 15 ml $CH_2Cl_2$ gelöst und unter einer wasserfreien Ethenatmosphäre (1 bar, ca. 8 mmol) gerührt. Nach etwa einer Stunde beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen. Es wird 3-4 d gerührt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert oder abgefrittet und gründlich mit $CH_2Cl_2$ gewaschen. Das farblose, stabile 31b wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 95-98%.

b) Eine Suspension von $(OC)_5ReFBF_3$ in Methylenchlorid wird mit einem etwa dreifachen Überschuß an wasserfreiem Ethen (1 bar) 1-2 d gerührt und wie oben aufgearbeitet. Ausbeute: quantitativ.

c) $(OC)_5ReFBF_3$ kann auch im festen Zustand ohne Lösungsmittel mit wasserfreiem Ethen (1 bar, Raumtemperatur) zu 31b umgesetzt werden. Nach etwa 2-3 Monaten ist die Reaktion vollständig.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_7H_4BF_4O_5Re$ | Ber. | C 19,06 | H 0,91 |
| (441,1) | Gef. | C 19,21 | H 0,78 |

Beim Herstellen eines KBr-Preßlings von 31b (an Luft fein verreiben, Preßdruck 200 bar, Preßdauer 2-10 min) wird der Ethen-Ligand vom $Br^-$-Ion substituiert. Es entsteht $(OC)_5ReBr$. Die anderen Alkenkomplexe 32-34, 41,42 verhalten sich ebenso. Wenn nur schlecht verrieben wird, findet diese Substitution nicht oder kaum statt.

Pentacarbonylpropenrheniumtetrafluoroborat (32)

$[(OC)_5Re(C_3H_6)]^+BF_4^-$

Wird bei der Darstellung von 31b anstelle des Ethens Propen verwendet (Methode a oder b), so erhält man analog den farblosen Propenkomplex 32. Ausbeute: 95%.

| | | |
|---|---|---|
| $C_8H_6BF_4O_5Re$ | Ber. C 21,11 | H 1,33 |
| (455,1) | Gef. C 21,21 | H 1,44 |

Wie der Ethenkomplex ist auch der Propenkomplex nahezu unlöslich in $CH_2Cl_2$ und gut löslich z.B. in Aceton, Acetonitril oder Nitromethan.

Pentacarbonyl(pent-1-en)rheniumtetrafluoroborat (33)

$[(OC)_5Re(C_5H_{10})]^+BF_4^-$

0,28 g (0.68 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 5 ml $CH_2Cl_2$ suspendiert und mit 0,7 ml (6 mmol) Pent-1-en versetzt. Nach dreitägigem Rühren wird der farblose Komplex 33 abzentrifugiert, mit $CH_2Cl_2$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 90%.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{10}H_{10}BF_4O_5Re$ | Ber. C 24,86 | H 2,09 |
| (483,2) | Gef. C 24,20 | H 2,04 |

33 ist zumindest einen Tag lang auch an Luft stabil. Der Ligand Pent-1-en wird von Aceton-$d_6$ bei Raumtemperatur im Laufe weniger Stunden vollständig substituiert.

($\eta^2$-Buta-1,3-dien)pentacarbonylrheniumtetrafluoroborat (34)

$[(OC)_5Re(C_4H_6)]^+BF_4^-$

Ein Schlenkrohr mit 0,58 g (1.40 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ wird evakuiert und mit wasserfreiem Buta-1,3-diengas (1bar) gefüllt. Im Butadiengegenstrom werden 10 ml $CH_2Cl_2$ zugegeben und die Suspension 2 d

gerührt. Ab und zu, wenn das Hg-Ventil deutlichen Unterdruck anzeigt, wird Butadien (1bar) nachgefüllt. Der farblose Komplex 34 wird abzentrifugiert, zweimal mit je 10 ml $CH_2Cl_2$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 96%.

| | | |
|---|---|---|
| $C_9H_6BF_4O_5Re$ | Ber. C 23,14 | H 1,29 |
| (467,15) | Gef. C 23,22 | H 1,38 |

Der Butadienkomplex 34 kann, ebenso wie die anderen $[(OC)_5Re(Alken)]^+BF_4^-$-Komplexe, aus Aceton/Dichlormethan oder Aceton/Diethylether bei -40°C umgefällt werden. Er wird bei -40°C in möglichst wenig Aceton (vorgekühlt auf -40°C) gelöst und nach Zutropfen des Fällungsmittels Dichlormethan bei ca. -40°C abzentrifugiert. Das Umfällen ist im allgemeinen nicht erforderlich. Die Darstellung von $[(OC)_5Re(C_4H_6)]^+BF_4^-$ direkt aus $(OC)_5ReCH_3$, $Ph_3CBF_4$ und Buta-1,3-dien,wie sie beim analogen Ethen- oder Propenkomplex möglich ist, empfiehlt sich hier nicht. Bei diesem Eintopfverfahren entsteht im Laufe von 2-3 d eine braune Suspension, aus der 34 nach gründlichem Waschen mit $CH_2Cl_2$ in etwa 80% Rohausbeute gewonnen wird. Danach muß noch umgefällt werden.

34 ist einige Tage lang auch an Luft stabil.

<u>μ-1,2-Ethandiyl-bis(pentacarbonylrhenium)</u> (35)

<u>$(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$</u>

0,36 g (0.55 mmol) $Re_2(CO)_{10}$ in 6 ml THF werden bei 0°C unter kräftigem Rühren 1-1,5 h mit 1 ml 0,9%igem Natriumamalgam (5.3 mmol Na) reduziert. Zu einer bei -40°C bereiteten Lösung von 0,45 g (1.02 mmol) $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$ in 15 ml (auf -40°C vorgekühltem) Acetonitril wird die klare rote vom Natriumamalgam abgetrennte Tetrahydrofuranlösung zugetropft. Nach 1-2 h Rühren

bei -40°C wird der bereits beim Zutropfen ausfallende gelbe Niederschlag von 35 bei -45°C bis -50°C in einer kühlbaren Fritte abgesaugt. Er wird mit ca. 10 ml Acetonitril/Tetrahydrofuran (3:1) bei -50°C gewaschen. Der gelbe Komplex wird bei Raumtemperatur im Hochvakuum mehrere Stunden getrocknet. Ausbeute: 86%.

Bemerkenswert ist, daß das mitentstehende $NaBF_4$ unter den angegebenen Bedingungen in Lösung bleibt. 35 kann durch Lösen in $CH_2Cl_2$ bei Raumtemperatur, Zugabe von Pentan und Kühlen auf -20 bis -40°C umkristallisiert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden durch langsames Abkühlen einer mit Pentan überschichteten verdünnten $CH_2Cl_2$-Lösung auf -20°C erhalten. 35 ist auch bei Raumtemperatur in Lösung sehr stabil. Auch nach einigen Tagen wird in $CD_2Cl_2$-Lösung nur wenig Ethen freigesetzt. Der Großteil von 35 liegt unverändert vor.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{12}H_4O_{10}Re_2$ | Ber. C 21,18 | H 0,59 |
| (680,6) | Gef. C 20,97 | H 0,54 |

Röntgenstrukturanalyse von 35 (durchgeführt von U. Nagel und M. Steimann)

Kristalldaten: $C_{12}H_4O_{10}Re_2$ (680,6 g/mol), Raumgruppe monoklin $P2_1/c$ (Nr. 14), a= 982,7(1) pm, b= 653,6(2) pm, c= 1265,2(2) pm, ß= 86,15(1)°, V= 0,8108(3) $nm^3$, Z= 2 (d.h. ein halbes Molekül ist kristallographisch unabhängig), $\rho_{ber.}$ (Kristall war gekühlt) = 2,78 $g/cm^3$, $\rho_{gemessen}$ (Raumtemperatur) = 2,60 $g/cm^3$, $\rho_{ber.}$ (Raumtemperatur, Lit.217e) = 2,64 $g/cm^3$.

Ein hellgelber Kristall der Größe 0,2x0,2x0,3 $mm^3$ wurde mit schwerem Siliconfett auf einen 0,08 mm dicken Glasfaden geklebt

und in einem kalten Stickstoffstrom auf einem Nicolet-R3-Diffraktometer vermessen. Die Temperatur konnte nicht gemessen werden, lag aber wahrscheinlich bei ~ -100°C. $\lambda(MoK_\alpha)$ = 71,069 pm, Graphitmonochromator, $\omega$-Scan, $\Delta\omega$ = 0,8°, $4° \leqslant \dot{\omega} \leqslant 29{,}3°\ min^{-1}$, $4° \leqslant 2\theta \leqslant 50°$; 5694 gemessene, 1402 unabhängige beobachtete ($I \geqslant 2\sigma(I)$) Reflexe. Die Absorption ($\mu$ = 151,69 $cm^{-1}$) wurde korrigiert ($\psi$-Scan; 15 Meßreihen à 19 Punkte). Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELX-Programmsystem und führte bei $R_1$= 0,0414 und $R_w$=0,0379 ($R_w = \sum \big||F_o| - |F_c|\big| \sqrt{w} / \sum |F_o| \sqrt{w}$, $w = (\sigma^2(F_o) + 0{,}0004F_o^2)^{-1} \cdot (1-\exp[-5(\sin\theta/\lambda)^2])$, high angle refinement) zu den in den Tabellen 31 und 32 angegebenen Werten. Die beiden Wasserstoffatome der Ethylenbrücke wurden mit den Randbedingungen Abstand C(6)-H(6a) = Abstand C(6)-H(6b) und U H(6a) = U H(6b) frei verfeinert. Die maximale Differenzelektronendichte betrug nach der abschließenden Verfeinerung $2{,}88 \cdot 10^{-6}$ $e \cdot pm^{-3}$ im Rheniumatom und $0{,}8 \cdot 10^{-6} e \cdot pm^{-3}$ im Rest der Zelle.

<u>Umsetzung von $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ mit $Ph_3C^+BF_4^-$</u>

146 mg (0.442 mmol) $Ph_3C^+BF_4^-$ werden in 7 ml $CH_2Cl_2$ gelöst und zu einer Lösung von 302 mg (0.444 mmol) $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ getropft. Der sofort ausfallende Komplex $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$ wird nach 40 min abzentrifugiert, mit $CH_2Cl_2$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute an $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$: 176 mg (45% bezogen auf die Gesamtmenge Re).

Die Mutterlauge wird völlig eingeengt, der Rückstand mit Ligroin extrahiert und die Ligroinlösung mitteldruckchromatographisch (Ligroin als Laufmittel, Kieselgel als stationäre Phase, nicht unter Schutzgas) getrennt. In der angegebenen Reihenfolge werden vier Verbindungen eluiert und in sehr geringen Ausbeuten ($\leqslant$ 5 mg) gewonnen:

1) $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ 2) $Ph_3CH$ 3) eine Substanz, deren Menge zu gering war, um sie zu untersuchen 4) ein nicht identifiziertes Tritylderivat. Der ligroinunlösliche Rückstand enthält nach dünnschichtchromatographischen Untersuchungen mindestens 6 Verbindungen. Sie wurden nicht isoliert.
Bei der Umsetzung von $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ und $Ph_3C^+BF_4^-$ im Molverhältnis 1:2 werden $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$ und überschüssiges $Ph_3C^+BF_4^-$ gewonnen. $(OC)_5ReFBF_3$ entsteht nicht.

<u>μ-1,2-Ethandiyl-pentacarbonylmanganpentacarbonylrhenium</u> (36)
<u>$(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$</u>

0,24 g (0.62 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ in 5 ml THF werden mit 0,6 ml 0,9%igem Natriumamalgam (3.2 mmol Na) 2 h gerührt. Die graugrüne Suspension wird im Schlenkrohr zentrifugiert. Die vom Natriumamalgam abgetrennte blaßgrüne $Na[Mn(CO)_5]$-Lösung wird zu einer bei -40°C hergestellten Lösung von 0,50 g (1.13 mmol) $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$ in 15 ml Acetonitril zugetropft. Nach einigen Minuten beginnt der Komplex 36 auszufallen. Bei etwa -45°C wird 5 h lang gerührt und bei -45°C abgefrittet oder abzentrifugiert. Das blaßgelbe $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ wird bei -45°C mit ca. 20 ml Acetonitril/Tetrahydrofuran (4:1) gewaschen. Die noch feuchte Verbindung wird anfangs bei -40°C, später bei -25°C und schließlich ca. 2 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 72%.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{12}H_4MnO_{10}Re$ | Ber. C 26,24 | H 0,73 |
| (549,3) | Gef. C 26,06 | H 0,74 |

Festes 36 ist über 1 bis 2 Tage weitgehend stabil bei Raumtemperatur. Für längere Zeiten empfiehlt sich Aufbewahrung bei -30°C (unter Schutzgas).

Bei der analog durchgeführten Umsetzung von 0,23 g (0.74 mmol) $[(OC)_5Mn(C_2H_4)]^+BF_4^-$ und $Na[Re(CO)_5]$ (aus 0,24 g = 0.37 mmol $Re_2(CO)_{10}$) in Acetonitril/Tetrahydrofuran bei -40 bis -50°C wird statt $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ ein Gemisch aus $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ und $(OC)_5MnCH_2CH_2Mn(CO)_5$ erhalten. Daß dabei auch etwas $Mn_2(CO)_{10}$ und $C_2H_4$ mitentsteht, kann nicht sicher ausgeschlossen werden.

Umsetzung von $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ mit $[Re(CO)_5]^-$

70 mg (0.13 mmol) $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ werden in etwa 5 ml Acetonitril (vorgekühlt auf -40°C) bei -40°C suspendiert. Zu der gerührten Suspension wird eine $Na[Re(CO)_5]$-Lösung (aus 60 mg = 0,09 mmol $Re_2(CO)_{10}$ in 2 ml Tetrahydrofuran und 0,1 ml 0,9%igem Natriumamalgam) in Tetrahydrofuran zugetropft. Bei -40°C wird 5 h lang gerührt, bei tiefer Temperatur abzentrifugiert und das gelbe Zentrifugat mit 5 ml Diethylether bei -40°C aufgerührt. Nach abermaligem Abzentrifugieren bei tiefer Temperatur wird im Hochvakuum bei -40°C später bei -30°C getrocknet.
Die vom gelben Zentrifugat abgetrennte Acetonitril/Tetrahydrofuran-Lösung wird mit 0,01 ml Methyliodid versetzt. Das überschüssige $[Re(CO)_5]^-$ und das freigesetzte $[Mn(CO)_5]^-$ können als $(OC)_5ReCH_3$ und $(OC)_5MnCH_3$ IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

μ-1,2-Propandiyl-bis(pentacarbonylrhenium) (37)

$(OC)_5ReCH(CH_3)CH_2Re(CO)_5$

a) 0,59 g (1.30 mmol) $[(OC)_5Re(C_3H_6)]^+BF_4^-$ werden in 17 ml (auf -40°C vorgekühltem) Acetonitril bei -40°C gelöst. Eine $Na[Re(CO)_5]$-Lösung in THF (aus 0,45 g = 0.69 mmol $Re_2(CO)_{10}$ in 7 ml THF und 0,9 ml 0,9%igem Natriumamalgam) wird zugetropft. Bei -45°C bis -50°C wird 1,5 h gerührt und der Niederschlag bei derselben Temperatur abgefrittet. Nach Waschen mit 15 ml Acetoni-

tril/Tetrahydrofuran (4:1) und 10 ml Diethylether bei jeweils -45°C wird der gelbe Komplex 37 im Hochvakuum bei -20°C, später bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 76%.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{13}H_6O_{10}Re_2$ | Ber. C 22,48 | H 0,87 |
| (694,6) | Gef. C 22,55 | H 0,68 |

37 ist für einige Tage bei Raumtemperatur auch an Luft stabil. Für längere Zeiten empfiehlt sich Aufbewahrung bei tiefer Temperatur. In $CH_2Cl_2$-Lösung entsteht bei Raumtemperatur im Laufe eines Tages hauptsächlich $Re(CO)_5Cl$, neben wenig $Re_2(CO)_{10}$ und anderen nicht aufgeklärten Nebenprodukten. Die langsame Freisetzung von Propen in $CDCl_3$-, $CD_2Cl_2$- oder $C_6D_6$-Lösung kann $^1$H-NMR spektroskopisch verfolgt werden.

b) Bei einigen Versuchen zur Darstellung von $(OC)_5ReCH(CH_3)CH_2Re(CO)$ und $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ wurde die Aufarbeitung wie folgt abgeändert:

Statt bei tiefer Temperatur abzufritten wird die Acetonitril/Tetrahydrofuran-Suspension rasch auf Raumtemperatur erwärmt und die nunmehr vorliegende Lösung in Schutzgas-gesättigtes Wasser eingerührt. Der Niederschlag wird abgefrittet und mit Wasser gewaschen. Er enthält als Hauptprodukt die Alkandiyl-verbrückten Rheniumcarbonyle und daneben in wechselnden Mengen (0 bis 10%) die bereits bekannte dreikernige gelbe Verbindung $HRe_3(CO)_{14}$[229]. Sie reichert sich nach Sublimation langsam (Hochvakuum, 40-50°C) im Rückstand an, beginnt aber selbst ab 50-60°C langsam zu sublimieren. Der Rückstand wird chromatographisch gereinigt.

(Stationäre Phase: Kieselgel 60 von Merck, Elutionsmittel: Dichlormethan/Hexan = 1/1 bis 1/2; wenn die Alkandiyl-verbrückten Rheniumcarbonyle vollständig absublimiert wurden, kann Dichlor-

methan/Hexan = 3/1 verwendet werden). Als erste werden die Alkandiyl-verbrückten Rheniumcarbonyle eluiert. Die zweite, ebenfalls gelbe Zone enthält das Hydrid $HRe_3(CO)_{14}$.
Im Vakuum werden die Lösungsmittel größtenteils abgezogen und aus dem hauptsächlich zurückbleibenden Hexan fällt $HRe_3(CO)_{14}$ aus. Dieses wird abzentrifugiert, mit wenig Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Schmelzpunkt: 122°C

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{14}HO_{14}Re_3$ | Ber. | C 17,67 | H 0,11 |
| (951,8) | Gef. | C 17,91 | H 0,20 |

Im Massenspektrum von $HRe_3(CO)_{14}$ (EI, 60°C-70°C, 55eV, Direkteinlaß) kann der Molekülpeak (m/e=954,952,950,948) mit dem typischen $Re_3$-Isotopenmuster ((m/e+6):(m/e+4):(m/e+2):(m/e) = 24:44:26:5) beobachtet werden. Folgende, weitere Fragmente treten unter anderem auf:

| | | |
|---|---|---|
| $HRe_3(CO)_n$ | n = 14 bis 0 | davon n = 13,12,11,1 und 0 nur schwach |
| $Re_2(CO)_n$ | n = 10 bis 0 | |
| Re, ReH | | |

Auch zweifach positiv geladene Fragmente $HRe_3(CO)_n^{2+}$, n = 7 bis 1, kommen in geringer Intensität vor.
Wird 37 (dargestellt nach Methode a) und frei von $HRe_3(CO)_{14}$) zwei Monate bei Raumtemperatur an Luft oder unter Argon aufbewahrt, so entsteht ein etwas klebriges, gelbes Substanzgemisch. Es enthält $HRe_3(CO)_{14}$, $Re_2(CO)_{10}$ und geringe Mengen eines nicht aufgeklärten dritten Produkts mit einer IR-Bande bei 1572 $cm^{-1}$. Das dreikernige Rheniumhydrid tritt also nicht nur bei der Darstellung, sondern auch als Zersetzungsprodukt von 37 auf.
Im Massenspektrum von 37 (40°C, Direkteinlaß, EI,55eV) treten

folgende Bruchstücke auf:

$Re_2(CO)_n$ (n = 10 bis 0), $Re(CO)_n$ (n = 5 bis 0), $HRe(CO)_n$ (n = 5 bis 2), $C_3H_6Re(CO)_n$ (n = 5,4), $C_3H_5Re(CO)_n$ (n = 5 bis 0), $C_3H_3Re(CO)_n$ (n = 2 bis 0).

Es treten noch weitere Fragmente auf, die allerdings teilweise überlappen und daher verfälschte Isotopenmuster aufweisen. Der Molekülpeak wird nicht gefunden.

Reaktion von $(OC)_5ReCH(CH_3)CH_2Re(CO)_5$ mit $Ph_3C^+BF_4^-$

0,57 g (0.82 mmol) $(OC)_5ReCH(CH_3)CH_2Re(CO)_5$ werden in etwa 20 ml $CH_2Cl_2$ gelöst und danach sofort zu einer Lösung von 0,27 g (0.82 mmol) $Ph_3C^+BF_4^-$ in 4 ml $CH_2Cl_2$ getropft. Nach 10 min wird der Niederschlag abzentrifugiert, mit $CH_2Cl_2$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Er wird IR- und $^1$H-NMR-spektroskopisch als $[(OC)_5Re(C_3H_6)]^+BF_4^-$ identifiziert. Ausbeute: 0,31 g (41% bezogen auf das gesamte Re). Das Lösungsmittel der Mutterlauge wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum einige Tage bei 40°C-50°C sublimiert. Dabei werden etwa 0,14 g (26%) $Re_2(CO)_{10}$ erhalten. Das organische Hauptprodukt wurde nicht aufgeklärt. $^1$H-NMR-Spektren des Sublimationsrückstands deuten darauf hin, daß neben wenig $Ph_3CH$ mindestens eine weitere Verbindung $Ph_3CX$ (X=Cl?) entstanden ist.

( $\delta(^1H)$ in $CDCl_3$: 7,0-7,3 ppm, 60H, m; 5,54 ppm, 1H, s).

Auch wenn obige Reaktion bei -25°C durchgeführt wird, entstehen dieselben Produkte.

μ-1,2-Ethandiyl-bis(pentacarbonylmangan) (38)

$(OC)_5MnCH_2CH_2Mn(CO)_5$

0,68 g (2.19 mmol) $[(OC)_5Mn(C_2H_4)]^+BF_4^-$ werden in 25 ml Acetonitril (vorgekühlt auf -40°C) bei -40°C unter Rühren gelöst. Eine

zentrifugierte Lösung von $Na[Mn(CO)_5]$ in 7 ml THF (hergestellt aus 0,43 g = 1.10 mmol $Mn_2(CO)_{10}$ und 1 ml 0,9%igem Natriumamalgam, siehe auch bei 36) wird zugetropft. Die Temperatur wird langsam auf -45°C, nach Ende des Zutropfens auf -50°C gesenkt. Nach etwa 4 h Rühren wird der Niederschlag bei -50°C abgefrittet, mit 25 ml Acetonitril/Tetrahydrofuran (3:1) und danach mit 10 ml Diethylether bei jeweils -50°C gewaschen. Der noch feuchte Komplex 38 wird im Hochvakuum zunächst bei -40°C, später bei maximal -30°C etwa 10 bis 15 h lang getrocknet. Ausbeute: etwa 80%.

38 muß bei -30 bis -40°C unter Schutzgas aufbewahrt werden. Bei Raumtemperatur zersetzt sich der farblose Komplex 38 im Festzustand unter Gelbfärbung rasch in $Mn_2(CO)_{10}$ und Ethen. Während in Cyclohexanlösung (bei Raumtemperatur) sofort $Mn_2(CO)_{10}$ entsteht, kann in Nujol im $\nu$(CO)-Bereich eine im Laufe der Zeit verschwindende Bande bei 2090 $cm^{-1}$ der Verbindung 38 zugeordnet werden.

Befriedigende C,H-Analysen konnten nicht erhalten werden.

Je etwa 0,1 g der Komplexe $(OC)_5MnCH_2CH_2Mn(CO)_5$, $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ und $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ werden bei Raumtemperatur in eine beargonte 10 cm-Gasküvette eingebracht und die Gasphase IR-spektroskopisch untersucht. Bereits nach wenigen Minuten können in der Gasphase über $(OC)_5MnCH_2CH_2Mn(CO)_5$ vor allem Ethen, sowie etwas später auch geringe Mengen CO und $CO_2$ nachgewiesen werden. Später taucht eine allerdings äußerst schwache Bande bei 2030 $cm^{-1}$ auf, die vielleicht von $(OC)_5MnH$ [61] stammt. Beim $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ werden erst nach 1-2 d geringe Mengen Ethen, später wenig CO und $CO_2$ freigesetzt. Im Falle des $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ erfolgt auch nach Tagen keine Ethenabgabe.

$(OC)_4Re\text{-}CO\text{-}CH_2CH(CH{=}CH_2)Re(CO)_5$ (39) und

trans-$(OC)_5ReCH_2CH{=}CHCH_2Re(CO)_5$ (40)

1,24 g (2.65 mmol) $[(OC)_5Re(C_4H_6)]^+BF_4^-$ (34) werden in ca. 30 ml Acetonitril (vorgekühlt auf -40°C) bei -40°C unter Rühren gelöst. Dazu wird eine THF-Lösung von $Na[Re(CO)_5]$ (hergestellt aus 0,89 g = 1.36 mmol $Re_2(CO)_{10}$ und 2,5 ml 0,8%igem Natriumamalgam in 7 ml THF bei 0°C, Reaktionszeit: 90 min) getropft. Nach kurzer Zeit beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen. Die Temperatur wird langsam auf -45°C gesenkt und nach dem Zutropfen bei -45 bis -50°C gehalten. Nach 3 h Rühren wird der Niederschlag bei derselben Temperatur abzentrifugiert oder abgefrittet, zweimal mit Acetonitril/THF (4/1, vorgekühlt auf -45 bis -50°C) bei ca. -50°C gewaschen und im Hochvakuum bei -40°C getrocknet. Wenn der Niederschlag trocken ist, wird er bei Raumtemperatur weiter getrocknet. Die gelbe Verbindung besteht hauptsächlich aus 39.

Gesamtausbeute: 42-63%.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{14}H_6O_{10}Re_2$ | Ber. C 23,80 | H 0,86 |
| (706,6) | Gef. C 23,73 | H 0,98 |

Das überwiegend (zu > 90%) entstehende Konstitutionsisomere 39, lagert sich in Lösung bei Raumtemperatur im Laufe mehrerer Stunden langsam in das Isomere $(OC)_5ReCH_2CH{=}CHCH_2Re(CO)_5$ (40) um. 39 löst sich z.B. in $CH_2Cl_2$ oder Aceton, nicht aber in Cyclohexan, während 40 sich auch etwas in Cyclohexan löst.

Chromatographische Trennung der beiden Isomeren 39 und 40

0,98 g des Isomerengemisches werden bei -10°C in 30-35 ml $CH_2Cl_2$ gelöst und auf eine etwa 20 cm lange, kühlbare Säule mit Kieselgel 60 (Fa. Merck) als stationärer Phase aufgegeben.

Bei -10°C wird mit $CH_2Cl_2$ eine rasch wandernde gelbe Zone eluiert. Sie wird aufgefangen, das $CH_2Cl_2$ bis auf ca. 1-1/2 ml abgezogen und der ausgefallene Niederschlag 40 bei -20°C abzentrifugiert. Er wird zweimal mit je 1/2 ml $CH_2Cl_2$ bei -10°C gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.
Ausbeute an $(OC)_5ReCH_2CH{=}CHCH_2Re(CO)_5$: 80 mg (8%).

| | | |
|---|---|---|
| $C_{14}H_6O_{10}Re_2$ | Ber. C 23,80 | H 0,86 |
| (706,6) | Gef. C 24,04 | H 1,02 |

Durch langsames Abkühlen einer konzentrierten $CH_2Cl_2$-Lösung von 40 von Raumtemperatur auf -30°C kann 40 in dünnen, gelben plättchenförmigen Kristallen erhalten werden.
Während der Komplex 40 mit $CH_2Cl_2$ sehr rasch eluiert wird, wandert das andere Isomere 39 praktisch nicht. Es wird bei -10°C mit Aceton eluiert und das Lösungsmittel bei -10°C im Vakuum bis auf ca. 3-4 ml abgezogen. Der Niederschlag wird bei -20°C abzentrifugiert, zweimal mit wenig Aceton bei -20°C gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.
Ausbeute an 39: 0,55 g (56%).

| | | |
|---|---|---|
| $C_{14}H_6O_{10}Re_2$ | Ber. C 23,80 | H 0,86 |
| (706,6) | Gef. C 24,44 | H 0,92 |

<u>Das Isomerengemisch 39 und 40 in Dichlormethan</u>

Etwa 0,10 g des Isomerengemisches 39 und 40 werden 3-5 d in 10 ml $CH_2Cl_2$ bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das $CH_2Cl_2$ abgezogen, der Rückstand in $CH_2Cl_2$/Hexan (2/1) zum Teil gelöst und die Lösung mitteldruckchromatographisch getrennt. Stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: $CH_2Cl_2$/Hexan (2/1). Die erste gelbe Fraktion besteht aus $(OC)_5ReCH_2CH{=}CHCH_2Re(CO)_5$, die zweite farblose Fraktion aus wenig $(OC)_5ReCl$. Das Isomere 39 kann weder in der $CH_2Cl_2$/Hexan-Lösung noch im Rückstand nachgewiesen werden.

Pentacarbonyl(1,2,3-Trimethyl-4-methylen-cyclobut-1-en)rhenium-tetrafluoroborat (41)

$[(OC)_5Re(C_8H_{12})]^+BF_4^-$

0,59 g (1.43 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 15 ml $CH_2Cl_2$ suspendiert, 0,50 ml (6.4 mmol) But-2-in zugesetzt und bei 0 bis 5°C gerührt. Im Laufe von 1-2 d entsteht eine im allgemeinen klare, gelborange Lösung. Falls noch geringe Trübungen vorhanden sind, werden diese abzentrifugiert. In wenigen, günstigen Fällen, vor allem wenn die $CH_2Cl_2$-Lösung nur blaßgelb ist, kann durch sehr langsames Zutropfen von Diethylether ein farbloser Niederschlag gefällt werden. Er wird abzentrifugiert, mindestens noch einmal in $CH_2Cl_2$ gelöst und durch Zutropfen von Ether gefällt. Da man bei tiefer gefärbten Lösungen auf diese Weise meist nur ein Öl erhält, geht man folgendermaßen vor: Das $CH_2Cl_2$ wird abgezogen und das zurückbleibende, orangefarbene Öl im Vakuum getrocknet. Dieses wird in 8 ml THF bei 0°C unter Rühren rasch gelöst (der reine, kristalline Komplex löst sich viel weniger als das Öl) und danach auf -30°C abgekühlt. Ein farbloser Niederschlag beginnt auszukristallisieren. Nach ca. 1/2 h werden 15 ml Ether langsam zugetropft. Der manchmal noch etwas pappige Niederschlag wird bei -20°C abzentrifugiert, in 10 ml THF bei -20°C suspendiert und kurz gerührt. Der Komplex, der unter diesen Bedingungen nur teilweise in Lösung geht, wird durch Zutropfen von 6-10 ml Ether bei -20°C wieder vollständig gefällt und bei -20°C abzentrifugiert. Dieses Waschen mit THF/Ether bei -20°C wird insgesamt 2-4 mal wiederholt. Schließlich wird das farblose 41 in 10 ml $CH_2Cl_2$ bei -20°C gelöst, von etwaigen geringen Trübungen abzentrifugiert und durch Zutropfen von ca. 30 ml Ether wieder gefällt. Der abgefrittete Niederschlag wird im

Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 45-80%.

41 kann auch durch Herstellen einer gesättigten Lösung in THF bei -10°C (für 0,1 g ca. 20-30 ml THF), Abkühlen auf -30°C und Aufkondensieren von Ether über die Gasphase umgefällt werden. Wenn 41 zu lange bei Raumtemperatur in THF gelöst wird, bildet sich langsam der in $CH_2Cl_2$ oder THF praktisch unlösliche Komplex $[(OC)_5Re(O(CH_2)_4)]^+BF_4^-$ mit koordiniertem THF. 41 entsteht auch bei der Einwirkung von But-2-in auf festes $(OC)_5ReFBF_3$ ohne Lösungsmittel. Nach 4 Tagen wird das überschüssige, unveränderte But-2-in im Vakuum abgezogen und der Komplex wie oben aufgearbeitet.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{12}BF_4O_5Re$ | Ber. | C 29,96 | H 2,32 | |
| (521,2) | Gef. | C 30,00 | H 2,84 | (Darstellung ohne Lösungsmittel) |
| | | C 29,35 | H 2,32 | (Darstellung in $CH_2Cl_2$) |

41 ist zumindest einige Tage im Festzustand an Luft stabil. Die Verbindung bleibt farblos. Etwas verunreinigte Proben färben sich dagegen auch unter Schutzgas langsam blaß-orangegelb. Wird 41 mit KBr an Luft sehr fein verrieben und eine KBr-Tablette gepreßt (200 bar, Preßdauer 3 bis 4 min), so entsteht $(OC)_5ReBr$. Beim analogen Komplex 42 bewirkt Pressen mit KBr ebenfalls Substitution des Methylencyclobutenderivats $C_{10}H_{16}$ durch $Br^-$. Wenn weniger gründlich verrieben wird, findet diese Substitution kaum statt.

Massenspektrum (EI,70eV,60°C): m/e= 108(70%,$C_8H_{12}^+$), 107(22%), 105(14%), 94(20%), 93(100%), 92(20%), 91(71%), 79(39%), 78(22%), 77(63%), 67(17%), 65(33%), 53(34%), 51(29%).

Pentacarbonyl(ethyl-dimethyl-4-ethyliden-cyclobut-1-en)rhenium-tetrafluoroborat (**42**)

$[(OC)_5Re(C_{10}H_{16})]^+BF_4^-$

Eine Suspension von 0,64 g (1.55 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ in 15 ml $CH_2Cl_2$ wird mit 0,60 ml (6.3 mmol) Pent-2-in versetzt und bei 5°C 2-3 d gerührt. Es entsteht eine klare, gelbe Lösung. Bei Raumtemperatur dauert die Reaktion nur etwa 5 h, der Anteil an öligen Produkten ist aber etwas höher. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der gelbe, ölige Rückstand in 10-15 ml THF bei 0°C gelöst. Nach Abkühlen auf -30°C beginnt ein Niederschlag auszufallen. Nach 1/2 h werden langsam 20 ml Diethylether zugetropft; der Niederschlag wird bei -25 bis -20°C abzentrifugiert, in 20 ml THF bei -20°C unter Rühren suspendiert und das nur teilweise in Lösung gegangene **42** durch Zutropfen von 15 ml Ether wieder gefällt. Das farblose **42** wird insgesamt 2-3 mal wie oben beschrieben mit THF/Ether bei -20°C gerührt und jeweils abzentrifugiert. Schließlich wird **42** in ca. 8 ml $CH_2Cl_2$ gelöst (von Trübungen wird abzentrifugiert) und bei -20°C durch langsames Zutropfen von 25 ml Ether gefällt. Getrocknet wird bei Raumtemperatur im Hochvakuum.

Ausbeute: 57-66%.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{15}H_{16}BF_4O_5Re$ | Ber. C 32,80 | H 2,94 |
| (549,3) | Gef. C 32,77 | H 2,84 |

Massenspektrum (EI,70eV,80°C): m/e= 136(46%,$C_{10}H_{16}^+$), 121(100%), 107(36%), 106(12%), 105(43%), 93(45%), 91(45%), 79(31%), 77(28%), 67(19%), 41(37%), 39(26%).

**42** ist zumindest einen Tag lang an Luft stabil. Nach vierwöchiger Lagerung an Luft hat sich **42** weitgehend in $(OC)_5ReOHBF_3$ umgewandelt.

Tetracarbonyl($\eta^4$-tetramethylcyclobutadien)mangantetrafluoroborat (43)

$[(OC)_4Mn(C_4(CH_3)_4)]^+BF_4^-$

1,15 g (4.08 mmol) $(OC)_5MnFBF_3$ werden in 35 ml $CH_2Cl_2$ suspendiert, 1,2 ml (15 mmol) But-2-in zugegeben und bei 10 bis 20°C 3-4 d gerührt. Von unlöslichen Rückständen wird abzentrifugiert und die braune Lösung auf etwa 1/3 des Volumens im Vakuum eingeengt. Nach Zutropfen von 20 ml Diethylether fällt aus der Lösung ein Niederschlag aus. Er wird abzentrifugiert, mit Ether gewaschen und mindestens noch einmal in $CH_2Cl_2$ (ca. 7-10 ml) gelöst. Zu der klaren Lösung wird Ether zugetropft, der blaßgelbe Niederschlag abzentrifugiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 12-22%.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{12}H_{12}BF_4MnO_4$ | Ber. C 39,82 | H 3,34 |
| (362,0) | Gef. C 37,00 | H 3,36 |

In dem im Vakuum abgezogenen Lösungsmittel der Reaktionsmischung kann man überschüssiges But-2-in unverändert nachweisen. Läßt man eine konzentrierte Lösung von 43 in $CD_2Cl_2$ in einem mit einem Gummistopfen verschlossenen NMR-Rohr stehen, so dampft ein Teil des $CD_2Cl_2$ im Laufe einiger Tage ab. In der übersättigten Lösung wachsen hellgelbe, quaderförmige Kristalle von 43, die sich an Luft langsam orangebraun färben.

## Literaturverzeichnis


1) G. Boxhoorn, D. J. Stufkens und A. Oskam, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 1328.
2) M.B. Simpson, M. Poliakoff, J.J. Turner, W.B. Maier und J.G. Mc Laughlin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983, 1355.
3) a) D.R. Tyler und D.P. Petrylak, J. Organomet. Chem. 212, 389 (1981); b) G.J. Kubas, R.R. Ryan, B.I. Swanson, P.J. Vergamini und H.J. Wasserman, J. Am. Chem. Soc. 106, 451(1984).
4) A.H. Janowicz und R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 105, 3929 (1983).
5) J.A. Davies und F.R. Hartley, Chem. Rev. 81, 79(1981).
6) M.R. Rosenthal, J. Chem. Educ. 50, 331(1973).
7) D. Strope und D.F. Shriver, Inorg. Chem. 13, 2652(1974).
8) B. Olgemöller, H. Bauer, H. Löbermann, U. Nagel und W. Beck, Chem. Ber. 115, 2271(1982).
9) W.C. Trogler, J. Am. Chem. Soc. 101, 6459(1979).
10) F.J. Regina und A. Wojcicki, Inorg. Chem. 19, 3803(1980).
11) J.R. Sanders, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 743.
12) J.K. Hoyano, C.J. May und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 21, 3095(1982).
13) P.J. Harris, S.A.R. Knox, R.J. Mc Kinney und F.G.A. Stone, J.Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1009.
14) P. Legzdins und D.T. Martin, Inorg. Chem. 18, 1250(1979).
15) W. Beck und K. Schloter, Z. Naturforsch. 33b, 1214(1978).
16) K. Sünkel, H. Ernst und W. Beck, Z. Naturforsch. 36b,474(1981).
17) K. Dey, D. Koner und S. Ray, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 12, 2385(1982).
18) Y. Ishimura, K. Maruya, Y. Nakamura,T. Mizoroki und A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 818(1983).
19) P. Legzdins und C.R. Nurse, Inorg. Chem. 21, 3110(1982).
20) K. Isobe, K. Nanjo, J. Nakamura und S. Kawaguchi, Chem. Lett. 1979, 1193.
21) F.L. Wimmer und M.R. Snow, Aust. J. Chem. 31, 267(1978).
22) E. Horn und M.R. Snow, Aust. J. Chem. 33, 2369(1980).
23) R. Mews, Angew. Chem. 87, 669(1975).
24) G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G.M. Sheldrick, Z. Naturforsch. 37b, 1234(1982).

25) D.L. Reger, C.J. Coleman und P.J. Mc Elligott, J. Organomet. Chem. 171, 73(1979).
26) E.K.G. Schmidt und C.H. Thiel, J. Organomet. Chem. 209,373(1981).
27) B.D. Dombek und R.J. Angelici, Inorg. Chim. Acta 7, 345(1973).
28) K. Richter, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem. 122, 187(1976); E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann und D. Neugebauer, Chem. Ber. 115, 3152 (1982).
29) M. Pankowski, B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. 35, 155(1972).
30) T.G. Richmond, F. Basolo und D.F. Shriver, Organometallics 1, 1624(1982).
31) E.O. Fischer und K. Fichtel, Chem. Ber. 94, 1200(1961).
32) K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter und W.Beck, J. Organomet. Chem. 214, 81(1981).
33) K. Raab, U. Nagel und W. Beck, Z. Naturforsch. 38b, 1466(1983).
34) W. Hieber und G. Braun, Z. Naturforsch. 14b, 132(1959); W. Hieber, G. Braun und W. Beck, Chem. Ber. 93, 901(1960).
35) W. Hieber und G. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 618, 24(1958).
36) W. Beck, W. Hieber und G. Braun, Z. anorg. allg. Chem. 308, 23(1961).
37) K. Schloter, Dissertation, Universität München (1979).
38) P.P. Fu und R.G. Harvey, Chem. Rev. 78, 317(1978).
39) E.O. Fischer und R.D. Fischer, Angew. Chem. 72, 919(1960).
40) H.J. Dauben und L.R. Honnen, J.Am. Chem. Soc. 80, 5570(1958).
41) M.L. H. Green und P.L.I. Nagy, J. Organomet. Chem. 1, 58(1963).
42) W.-K. Wong, W. Tam und J.A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc. 101, 5440(1979).
43) W.A. Kiel, G.Y. Lin und J.A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc. 102, 3299(1980).
44) W.A. Kiel, G.Y. Lin, A.G. Constable, F.B. Mc Cormick, C.E. Strouse, O. Eisenstein und J.A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc. 104, 4865(1982).
45) A.T. Patton, C.E. Strouse, C.B. Knobler und J.A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc. 105, 5804(1983).
46) C.P. Casey und P.J. Fagan,J. Am. Chem. Soc. 104, 4950(1982).
47) H. Kletzin, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, Angew. Chem. 95, 49(1983).

48) P.F. Boyle und K.M. Nicholas, J. Organomet. Chem. 114,307(1976).
49) S. Yamazaki, Inorg. Chem. 21, 1638(1982).
50) P.J. Krusic, P.J. Fagan und J.S. Filippo, J. Am. Chem. Soc. 99, 250(1977).
51) R.R. Schrock und P.R. Sharp, J. Am. Chem. Soc. 100, 2389(1978).
52) J.R. Sweet und W.A.G. Graham, Organometallics 2, 135(1983).
53) S.B. Butts, S.H. Strauss, E.M. Holt, R.E. Stimson, N.W. Alcock und D.F. Shriver, J. Am. Chem. Soc. 102, 5093(1980).
54) J.D. Allison und R.A. Walton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983, 401.
55) R.W. Johnson und R.G. Pearson, Inorg. Chem. 10, 2091(1971).
56) A. Davison, W. Mc Farlane, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1962, 3653.
57) S.N. Anderson, C.J. Cooksey, S.G. Holton und M.D. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 102, 2312(1980).
58) A.E. Stevens und J.L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. 101, 245(1979).
59) A.E. Stevens und J.L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. 103, 190(1981).
60) H. Bonadeo und E. Silberman, J. Mol. Spectr. 32, 214(1969).
61) W.E. Wilson, Z. Naturforsch. 13b, 349(1958).
62) B.M. Mattson und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 20, 3186(1981).
63) a)A.H. Nielsen, J. Chem. Phys. 22, 659(1954); b)G. Herzberg, " Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand, New York (1945) S. 298; c)J. Vanderryn, J. Chem. Phys. 30, 331(1959).
64) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Mn C7, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1981) S. 91.
65) B.J. Hathaway, D.G. Holah und A.E. Underhill, J. Chem. Soc. 1962, 2444.
66) Y. Yamamoto, K. Aoki und H. Yamazaki, Inorg. Chim. Acta 68, 75(1983).
67) D.M. Bruce,J.H. Holloway und D.R. Russell, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 321.
68) D.M. Bruce, A.J. Hewitt, J.H. Holloway, R.D. Peacock und I.L. Wilson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 2230.

69) R. Mews, Angew. Chem. 89, 53(1977).
70) R.H. Crabtree, G.G. Hlatky und E.M. Holt, J. Am. Chem. Soc. 105, 7302(1983).
71) J.P. Pemsler und W.G. Planet jr., J. Chem. Phys. 24,920(1956).
72) J.A. Gibson, D.G. Ibbott und A.F. Janzen, Can. J. Chem. 51, 3203(1973).
73) L. Maier und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969, 961; E.L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, 613(1963).
74) N.G. Connelly und L.F. Dahl, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 880.
75) K. Bühler und W. Bues, Z. anorg. allg. Chem. 308, 62(1961).
76) E.F. Mooney(Hrsg.) und G. Mavel,"Annual Reports on NMR Spectroscopy", Vol. 5B, Academic Press, London(1973); H.W. Roesky, Chem. Ber. 100, 2147(1967); ibid. 100, 950(1967); G.S. Reddy und R. Schmutzler, Z. Naturforsch. 25b,1199(1970).
77) G. Wilk und J.M. Birmingham, J. Am. Chem. Soc. 77,3421(1955).
78) M.P. Johnson und D.F. Shriver, J. Am. Chem. Soc. 88,301(1966).
79) H. Brunner, P.C. Wailes und H.D. Kaesz, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1, 125(1965).
80) K. Sünkel, Dissertation, Universität München (1982).
81) M. Oltmanns und R. Mews, Z. Naturforsch. 35b, 1324(1980).
82) D.J. Darensbourg, M.Y. Darensbourg, D. Drew und H.L. Conder, J. Organomet. Chem. 74, C33(1974).
83) R.H. Reimann und E. Singleton, J. Organomet. Chem. 59, C24(1973).
84) P.A. Bellus und T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc. 102, 6020(1980).
85) a)M. Herberhold, Metal π-Complexes, Vol. 2, Part 1, Elsevier, Amsterdam(1972) S. 266; b)K.F. Purcell und R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc. 88, 919(1966); M. Herberhold, Metal π-Complexes, Vol. 2, Part 1, Elsevier, Amsterdam (1972) S. 312.
86) W.E. Williams und F.J. Lalor, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1329.
87) E.C. Johnson, T.J. Meyer und N. Winterton, Inorg. Chem. 10, 1673 (1971).
88) J.A. Ferguson und T.J. Meyer, ibid. 1025.
89) R. Uson, V. Riera, J. Gimeno und M. Laguna, Transition Met. Chem. 2, 123(1977).

90) E.D. Laganis, R.H. Voegeli, R.T. Swann, R.G. Finke, H. Hopf und V. Boekelheide, Organometallics 1, 1415(1982).
91) M. Green, J.A.K. Howard, A. Laguna, L.E. Smart, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 278.
92) W.P. Giering und M. Rosenblum, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 441.
93) D.L. Reger und C. Coleman, J. Organomet. Chem. 131, 153(1977).
94) K. Schloter und W. Beck, Z. Naturforsch. 35b, 985(1980).
95) B. Olgemöller, Dissertation, Universität München (1980).
96) A.H. Norbury und A.I.P. Sinha, J. Chem. Soc. A 1966, 1814.
97) A. Cutler, D. Ehntholt, W.P. Giering, P. Lennon, S. Raghu, A. Rosan, M. Rosenblum, J. Tancrede und D. Wells, J. Am. Chem. Soc. 98, 3495(1976); s.S. 3497, 3504.
98) M.R. Snow und F.L. Wimmer, Inorg. Chim. Acta 44, L189(1980).
99) S.M. Boniface, G.R. Clark, T.J. Collins und W.R. Roper, J. Organomet. Chem. 206, 109(1981).
100) W. Hieber und Th. Kruck, Angew. Chem. 73, 580(1961).
101) E.L. Muetterties, Inorg. Chem. 4, 1841(1965).
102) R.L. Kump und L.J. Todd, Inorg. Chem. 20, 3715(1981).
103) M.A. Haas, Organomet. Chem. Rev. A 4, 307(1969).
104) M.J.R. Clark und H. Lynton, Can. J. Chem. 48, 405(1970) und dort zitierte Literatur.
105) a)C.A. Wamser, J. Am. Chem. Soc. 73, 409(1951); b)R.E. Mesmer, K. M. Palen und C.F. Baes jr., Inorg. Chem. 12, 89(1973); c)V.N. Plakhotnik und Yu.A. Buslaev, Sov. J. Coord. Chem. 5, 1231(1979).
106) a)Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Borverbindungen, Band 33, Teil 8, S. 73; b) M. Angoletta, P.L. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, Gazz. Chim. Ital. 107, 441(1977).
107) P. Legzdins, D.T. Martin, C.R. Nurse und B. Wassnik, Organometallics 2, 1238(1983).
108) M.V. Aknmanova und G.E. Kurilchikova, Opt. Spectrosc. 8, 264 (1960).
109) L. Kolditz und C.S. Lung, Z. Chem. 7, 469(1967).
110) J.B. Bates, J.P. Young, M.M. Murray, K.W. Kohn und G.E. Boyd, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 2721(1972).

111) R.E. Mesmer und A.C. Rutenberg, Inorg. Chem. 12, 699(1973).
112) a)W. Hieber und F. Leutert, Z. anorg. allg. Chem. 204, 145(1932); b)T. Kruck, M. Höfler und M. Noack, Chem. Ber. 99, 1153(1966).
113) A.M. Brodie, G. Hulley, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J. Organomet. Chem. 24, 201(1970).
114) a)M. Herberhold und G. Süß, Angew. Chem. 87, 710(1975); b)M. Herberhold, G. Süß, J. Ellermann und H. Gäbelein, Chem. Ber. 111, 2931(1978); c)M.L. Ziegler, Acta Cryst. B 37, 2062(1981).
115) M.D. Johnson und N. Winterton, J. Chem. Soc. A 1970, 511.
116) J.L. Cihonski und R.A. Levenson, Inorg. Chem. 14, 1717(1975).
117) J.A. Froelich und D.J. Darensbourg, Inorg. Chem. 16, 960(1977).
118) J. Halpern und M. Catellani, Inorg. Chem. 19, 566(1980).
119) D. Walther, E. Dinjus und J. Sieler, Z. Chem. 23, 237(1983); D.A. Palmer und R. Van Eldik, Chem. Rev. 83, 651(1983).
120) J.C. Calabrese, T. Herskovitz und J.B. Kinney, J. Am. Chem. Soc. 105, 5914(1983).
121) a)G. Fachinetti, C. Floriani und P.F. Zanazzi, J. Am. Chem. Soc. 100, 7405(1978); b)S. Gambarotta, F. Arena, C. Floriani und P.F. Zanazzi, J. Am. Chem. Soc. 104, 5082(1982).
122) a)M. Aresta, C.F. Nobile, V.G. Albano, E. Forni und M. Manassero, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 636; b)M. Aresta und C.F. Nobile, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 708.
123) G.S. Bristow, P.B. Hitchkock und M.F. Lappert, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 1145.
124) a)C.R. Eady, J.J. Guy. B.F.G. Johnson, J. Lewis, M.C. Malatesta und G.M. Sheldrick, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 602; b)G.R. John, B.F.G. Johnson, J. Lewis und K.C. Wong, J. Organomet. Chem. 169, C23(1979).
125) W. Beck, K. Raab, U. Nagel und M. Steimann, Angew. Chem. 94, 556(1982).
126) J.D. Audett, T.J. Collins, B.D. Santarsiero und G.H. Spies, J. Am. Chem. Soc. 104, 7352(1982).
127) J.R. Sweet und W.A.G. Graham, Organometallics 1,982(1982).

128) J.M. Maher, G.R. Lee und N.J. Cooper, J. Am. Chem. Soc. 104, 6797(1982).
129) G.O. Evans, W.F. Walter, D.R. Mills und C.A. Streit, J. Organomet. Chem. 144, C34(1978).
130) a)S.F. Hossain, K.M. Nicholas, C.L. Teas und R.E. Davis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 268; b)F. Ozawa, T. Ito und A. Yamamoto, Chem. Lett. 1979, 735.
131) M.G. Mason und J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 104, 5153(1982).
132) F. Sato, S. Iijima und M. Sato, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 180.
133) T. Herskowitz und L.J. Guggenberger, J. Am. Chem. Soc. 98, 1615(1976).
134) H.-O. Fröhlich und H. Schreer, Z. Chem. 23, 348(1983).
135) I.S. Butler und A.E. Fenster, J. Organomet. Chem. 66, 161 (1974).
136) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und H. Stolzenberg, Angew. Chem. 91, 661(1979); L. Busetto, A. Palazzi und M. Monari, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982, 1631.
137) H. Stolzenberg und W.P. Fehlhammer, J. Organomet. Chem. 235, C7(1982).
138) L. Busetto, M. Monari, A. Palazzi, V. Albano und F. Demartin, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 1849.
139) a)B.K. Balbach, F. Helus, F. Oberdorfer und M. L. Ziegler, Angew. Chem. 93, 479(1981); b)F. Oberdorfer, B. Balbach und M.L. Ziegler, Z. Naturforsch. 37b, 157(1982).
140) E.O. Fischer, P. Rustemeyer, O. Orama, D. Neugebauer und U. Schubert, J. Organomet. Chem. 247, 7(1983).
141) U. Schubert, K. Ackermann und P. Rustemeyer, J. Organomet. Chem. 231, 323(1982).
142) D.W.H. Rankin und A. Robertson, J. Organomet. Chem. 105, 331(1976).
143) a)J.C. Hileman, D.K. Huggins und H.D. Kaesz, Inorg. Chem. 1, 933(1962); b)M.A. Bennett und R.J.H. Clark, Chem. Ind. 1963, 861.
144) W. Hieber und H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. 243, 164 (1939).
145) C.C. Addison, R. Davis und N. Logan, J. Chem. Soc. A 1970, 3333.

146) R.J. Angelici und G.C. Faber, Inorg. Chem. 10, 514(1971).
147) F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame, M. Goodgame und T.E. Haas, Inorg. Chem. 1, 565(1962).
148) A. Sabatini und I. Bertini, Inorg. Chem. 4, 1665(1965); J. Burmeister, Coord. Chem. Rev. 1, 205(1966).
149) J.L. Burmeister und H.J. Gysling, Inorg. Chim. Acta 1, 100(1967).
150) M.A. Jennings und A. Wojcicki, Inorg. Chim. Acta 3,335(1969).
151) M.F. Farona und A. Wojcicki, Inorg. Chem. 4, 857(1965).
152) J. Mason, Chem. Rev. 81, 205(1981); J. Mason, Chem. in Brit. 1983, 654 und dort zitierte Literatur.
153) A.M. Golub und H. Köhler,"Chemie der Pseudohalogenide", Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1979).
154) T.A.O'Donnell,K.A. Phillips und A.B. Waugh, Inorg. Chem. 12, 1435(1973).
155) C.C. Addison, M. Kilner und A. Wojcicki, J. Chem. Soc. 1961, 4839.
156) a)W.G. Jackson, M.L. Randall, A.M. Sargeson und W. Marty, Inorg. Chem. 22, 1013(1983); b)W.G. Jackson, G.A. Lawrence, P.A. Lay und A.M. Sargeson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982, 70.
157) M.A. Hitchman und H. Ahsbahs, Inorg. Chim. Acta 53, L97(1981).
158) M.A. Hitchman und G.L. Rowbottom, Coord. Chem. Rev. 42, 55(1982).
159) R.B. King und R.N. Kapoor, J. Organomet. Chem. 15, 457(1968).
160) G. Doyle, J. Organomet. Chem. 84, 323(1975).
161) a)D.R. Roberts, G.L. Geoffroy und M.G. Bradley,J. Organomet. Chem. 198, C75(1980); b)M.G. Bradley, D.A. Roberts und G.L. Geoffroy, J. Am. Chem. Soc. 103, 379(1981); c)R.S. Paonessa und W.C. Trogler, J. Am. Chem. Soc. 104, 3529(1982).
162) D.J. Darensbourg, C.S. Day und M.B. Fischer, Inorg. Chem. 20, 3577(1981).
163) E. Lindner und R. Grimmer, J. Organomet. Chem. 31, 249(1971).
164) R.S.P. Coutts und P.C. Wailes, Aust. J. Chem. 20, 1579(1967).
165) J.N. Cooper, C.A. Pennell und B.C. Johnson, Inorg. Chem. 22, 1956(1983) und dort zitierte Literatur.

166) F. Bottomley, I.J.B. Lin und P.S. White, J. Organomet. Chem. 212, 341(1981).
167) a)H. Ogino, K. Tsukahara, Y. Morioka und N. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 1736(1981); b)J. Casabo, J.M. Coronas und J. Ribas, Inorg. Chim. Acta 11, 149(1974).
168) G. Doyle, K.A. Eriksen, M. Modrick und G. Ansell, Organometallics 1, 1613(1982).
169) A.H. Schmidt, Synthesis 1980, 961.
170) H. Murata und K. Kawai, J.Chem.Phys. 25, 589(1956).
171) R. Allmann, T. Debaerdemaeker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel und G. Seitz, Chem. Ber. 109, 2208(1976).
172) a)H.C. Lewis,jr. und B.N. Storhoff, J. Organomet. Chem. 43, 1(1972); b)N.M. Boag und H.D. Kaesz," Technetium und Rhenium ", Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford (1982).
173) R.B. King und N. Welcman, Inorg. Chem. 8, 2540(1969).
174) A.G. Osborne und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A 1966, 1143.
175) J. Cooke, M. Green und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A 1968, 170.
176) P.G. Jones, G.M. Sheldrick, A. Fügner, F. Götzfried und W. Beck, Chem. Ber. 114, 1413(1981); F. Götzfried, Dissertation, Universität München (1979).
177) G. Urban, Dissertation, Universität München (1984).
178) M. Ito und R. West, J. Am. Chem. Soc. 85, 2580(1963).
179) a)W.P. Griffith, Coord Chem. Rev. 17, 177(1975); b)J.A. Abys, G. Ogar und W.M. Risen,jr., Inorg. Chem. 20,4446(1981).
180) S. Alvarez und C. Lopez, Inorg. Chim. Acta 64, L99(1982).
181) H.C. Aspinall, A.J. Deeming und S. Donovan-Mtunzi, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 2669.
182) R.E. Hester und E.M. Nour, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981, 939.
183) a)C. Bartocci, C.A. Bignozzi, F. Scandola, R. Rumin und P. Courtot, Inorg. Chim. Acta 76, L119(1983); b)J. Ribas, M.L. Martinez, M. Serra, M. Monfort, A. Escuer und N. Navarro, Transition Met. Chem. 8, 87(1983).

184) a)R. Uson, J. Fornies, P. Espinet, R. Navarro und M.A. Uson, Inorg. Chim. Acta 33, L103(1979); b)J.A. Davies, F.R. Hartley, S.G. Murray und M.A. Pierce-Butler, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 1305; c)A. Bell, S.J. Lippard, M. Roberts und R.A. Walton, Organometallics 2, 1562(1983).
185) B. Chiswell und L.M. Venanzi, J. Chem. Soc. A 1966, 417.
186) J. Burmeister, Coord. Chem. Rev. 3, 225(1968).
187) J.B. Wilford und F.G.A. Stone, Inorg. Chem. 4, 389(1965).
188) a)W. Hieber und Th. Kruck, Z. Naturforsch. 16b, 709(1961); b)E.W. Abel, R.A.N. Mc Lean, S.P. Tyfield, J. Mol. Spectrosc. 30, 29(1969).
189) E.O. Fischer und K. Öfele, Angew. Chem. 73, 581(1961).
190) H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363(1975).
191) M. Herberhold und G. Süß, J. Chem. Res. Miniprint 1977, 2720; M. Herberhold und G. Süß, Angew. Chem. 88, 375(1976).
192) V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 109, 1560(1976).
193) P.M. Treichel und L.D. Rosenhein, Inorg. Chem. 20, 942(1981).
194) A.M. Brodie, G. Hulley, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J. Organomet. Chem. 24, 201(1970).
195) E.O. Fischer und K. Öfele, Angew. Chem. 74, 76(1962).
196) M.L.H. Green, A.G. Massey, J.T. Moelwyn-Hughes und P.L.I. Nagy, J. Organomet. Chem. 8, 511(1967).
197) H. Reihlen, A. Gruhl, G.v. Heßling und O. Pfrengle, Annalen 482, 161(1930).
198) W. Priester und M. Rosenblum, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 26.
199) P.R. Brown, F.G.N. Cloke, M.L.H. Green und N.J. Hazel, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 1075.
200) E.O. Fischer, H.P. Kögler und P. Kuzel, Chem. Ber. 93, 3006(1960).
201) P.S. Skell, E.M. Van Dam und M.P. Silvon, J. Am. Chem. Soc. 96, 626(1974); W. Gausing und G. Wilke, Angew. Chem. 93, 201(1981).
202) a)E.O. Fischer und K. Fichtel, Chem. Ber. 95, 2063(1962); b)A. Cutler, D. Ehntholt, W.P. Giering, P. Lennon, S. Ragliu, A. Rosan, M. Rosenblum, J. Tancrede und D. Wells, J. Am. Chem. Soc. 98, 3495(1976).
203) K.-H. Franzreb und C.G. Kreiter, Z. Naturforsch. 37b, 1058 (1982).

204) R.T. Hobgood und J.H. Goldstein, J. Mol. Spectroscopy 12, 76(1964).
205) P. Crews, J. Am. Chem. Soc. 95, 636(1973).
206) J.A.J. Jarvis, R. Pearce und M.F. Lappert, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 999; A.F. Masters, K. Mertis, J.F. Gibson und G. Wilkinson, Nouv. J. Chim. 1, 389(1977).
207) P.J. Davidson, M.F. Lappert und R. Pearce, Chem. Rev. 76, 219(1976); R.A. Andersen, E. Carmona-Guzman, J.F. Gibson und G. Wilkinson, J.Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 2204.
208) a)Y.C. Lin, J.C. Calabrese und S.S. Wreford, J. Am. Chem. Soc. 105, 1679(1983); b) M=Sb: W. Kolondra, W. Schwarz und J. Weidlein, Z. anorg. allg. Chem. 501, 137(1983).
209) a)W.A. Herrmann, Adv. Organomet. Chem. 20, 159(1982) Academic Press, New York; b)W.A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, J. Organomet. Chem. 97, 245(1975).
210) J.J. Bonnet, R. Mathieu, R. Poilblanc und J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 101, 7487(1979).
211) C.P. Casey und P.J. Fagan, J. Am. Chem. Soc. 104, 4950(1982).
212) G.B. Deacon, A.J. Koplick und T.D. Tuong, Aust. J. Chem. 35, 941(1982).
213) a)I. Noda, S. Kato, M. Mizuta, N. Yasuoka und N. Kasai, Angew. Chem. 91, 85(1979); b)D. Mansury, J.-P. Lecomte, J.-C. Chottard und J.-F. Bartoli, Inorg. Chem. 20,3119(1981).
214) G. Erker, K. Kropp, J.L. Atwood und W.E. Hunter, Organometallics 2, 1555(1983).
215) K.H. Franzreb und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem. 246, 189(1983); P.O. Nubel und T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc. 104, 4955(1982); J.A. Iggo, M.J. Mays, P.R. Raithby und K.J. Hendrick, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 205; W.G. Jackson, B.F.G. Johnson, J.W. Kelland, J. Lewis und K.T. Schorpp, J. Organomet. Chem. 87, C27(1975).
216) A.J. Carty, G.N. Mott und N.J. Taylor, J. Organomet. Chem. 212, C54(1981); P.O. Nubel und T.L. Brown, Organometallics 3, 29(1984).
217) a)R.B. King, A. Efraty und W.C. Zipperer, J. Organomet. Chem. 38, 121(1972); b)W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn und

H.-J. Vollmer, Angew. Chem. 88, 688(1976);c)Review: H. Sinn und W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem. 18, 132(1980); d)W. Beck und B. Olgemöller, J. Organomet. Chem. 127, C45 (1977); e)B. Olgemöller und W.Beck, Chem. Ber. 114, 867 (1981); f)K. Raab, U. Nagel und W. Beck, Z. Naturforsch. 38b, 1466(1983); g)P.K. Monaghan und R.J. Puddephatt, Inorg. Chim. Acta 76, L237(1983); perfluorierte $C_2$-Brücken: h)H.C. Clark und J.H. Tsai, Chem. Comm. 1965, 111 und Inorg. Chem. 5, 1407(1966); i)M.J. Mays und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1965, 6629; j)H.H. Hoehn, L. Pratt, K.F. Watterson und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1961, 2738; k)B.L. Booth, R.N. Haszeldine, P.R. Mitchell und J.J. Cox, J. Chem. Soc. A 1969, 691.

218) a)K.M. Motyl, J.R. Norton, C.K. Schauer und O.P. Anderson, J.Am. Chem. Soc. 104, 7325(1982); b)M.R. Burke, J. Takats, F.-W. Grevels und J.G.A. Reuvers, J. Am. Chem. Soc. 105, 4092(1983); c)K.H. Theopold und R.G. Bergman, Organometallics, 1, 1571(1982); d)M. Green, A. Laguna, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1010.

219) E.D. Morrison, G.R. Steinmetz, G.L. Geoffroy, W.C. Fultz und A.L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc. 105, 4104(1983).

220) C.J. Gilmore und P. Woodward, Chem. Comm. 1971, 1233; H. Hoberg und F. Aznar, Angew. Chem. 92, 132(1980); W.P. Griffith und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 1629.

221) J.T. Mague, Inorg. Chem. 22, 1158(1983); M.E. Amane, R. Mathieu und R. Poilblanc, Organometallics 2, 1618(1983); R.S. Dickson, C. Mok und G. Pain, J. Organomet. Chem. 166, 385(1979).

222) I.R. Mc Keer und M. Cowie, Inorg. Chim. Acta 65, L107(1982).

223) N.M. Boag, M. Green, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone und H. Wadepohl, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981, 862; W.G. Sly, J. Am. Chem. Soc. 81, 18(1959); Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Kobalt-Organische Verbindungen, Band 6, Teil 2, Verlag Chemie, Weinheim (1973) S. 87.

224) R. Nast, P. Schneller und A. Hengefeld, J. Organomet. Chem. 214, 273(1981).

225) R.C. Kerber, W.P. Giering, T. Bauch, P. Waterman und E.-H. Chou, J. Organomet. Chem. 120, C31(1976) und dort zitierte Literatur.

226) a)R.B. King, Inorg. Chem. 2, 531(1963); b)R.B. King, J. Am. Chem. Soc. 85, 1922(1963); c)M. Cooke, N.J. Forrow und S.A.R. Knox, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 2435.

227) J.E. Ellis, J. Organomet. Chem. 86, 22(1975).

228) F. Calderazzo, Angew. Chem. 89, 305(1977).

229) W. Fellmann und H.D. Kaesz, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 2, 63(1966); Review: A.P. Humphries und H.D. Kaesz, Prog. Inorg. Chem. 25, 145(1979).

230) W.K. Meckstroth, R.T. Walters, W.L. Waltz, A. Wojcicki und L.M. Dorfman, J. Am. Chem. Soc. 104, 1842(1982).

231) S.A.R. Knox, R.J. Hoxmeier und H.D. Kaesz, Inorg. Chem. 10, 2636(1971); G.D. Michels und H.J. Svec, Inorg. Chem. 20, 3445(1981).

232) R.E. Dessy, R.L. Pohl und R.B. King, J. Am. Chem. Soc. 88, 5121(1966).

233) R.E. Dessy und P.M. Weissmann, J. Am. Chem. Soc. 88, 5124 (1966); ibid. 88, 5129(1966).

234) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart(1979), S. 132.

235) a)O. Eisenstein und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 103, 4308(1981); b)A.M. Rosan, M. Rosenblum und J. Tancrede, J. Am. Chem. Soc. 95, 3062(1973).

236) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart (1973) S. 122.

237) B.J. Brisdon, D.A. Edwards und J.W. White, J. Organomet. Chem. 175, 113(1979).

238) A.A. Bothner-By und C. Naar-Colin, J. Am. Chem. Soc. 83, 231(1961).

239) H.W. Quinn, J.S. Mc Intyre und D.J. Peterson, Can. J. Chem. 43, 2896(1965).

240) R.K. Harris und B.R. Howes, J. Mol. Spectrosc. 28, 191(1968).

241) a)D.L. Reger, P.J. Mc Elligott, N.G. Charles, E.A.H. Griffith und E.L. Amma, Organometallics 1, 443(1982); b)D.L. Reger, C.J. Coleman und P.J. Mc Elligott, J. Organomet. Chem. 171. 73(1979); c)K. Sünkel, U. Nagel und W. Beck, J. Organomet. Chem. 222, 251(1981).

242) K.A. Mead, H. Morgan und P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 271; S.R. Allen, P.K. Baker, S.G. Barnes, M. Green, L. Trollope, L. Manojlovic-Muir und K.W. Muir, J.Chem. Soc. Dalton Trans. 1981, 873; B. Capelle, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave und A.L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. 105, 4662(1983);D.H. Farrar und N.C. Payne, Inorg. Chem. 20, 821(1981).

243) A. Efraty, Chem. Rev. 77, 691(1977).

244) Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma und H. Yamazaki, J. Am. Chem. Soc. 105, 1907(1983).

245) H. Berke, P. Härter, G. Huttner und L. Zsolnai, Z. Naturforsch. 36b, 929(1981).

246) K.P.C. Vollhardt, Acc. Chem. Res. 10, 1(1977).

247) Vgl. zB.: Comprehensive Organometallic Chemistry, G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), Vol. 8,9 Pergamon Press, Oxford (1982).

248) Y. Inoue, Y. Itoh und H. Hashimoto, Chem. Lett. 1978, 911.

249) R. Criegee, Angew. Chem. 74, 703(1962).

250) W. Schäfer und H. Hellmann, Angew. Chem. 79, 566(1967).

251) H. Hogeveen und D.M. Kok, Tetrahedron Lett. 21, 659(1980); C. Krüger, P.J. Roberts, Y.-H. Tsay und J.B. Koster, J. Organomet. Chem. 78, 69(1974).

252) a)T.J. Katz und E.H. Gold, J. Am. Chem. Soc. 86, 1600(1964); b)H. Hüther und H.A. Brune, Org. Magn. Reson. 3, 737(1971).

253) M. Herberhold, Metal -Complexes, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1974) S. 130.

254) a)H. Hoberg, H.J. Riegel und K. Seevogel, J. Organomet. Chem. 229, 281(1982); b)H.P. Fritz, Adv. Organomet. Chem. 1, 258(1964).

255) M.D. Rausch, B.H. Edwards, J.L. Atwood und R.D. Rogers, Organometallics 1, 1567(1982).

256) H.L. Krauss und H. Stach, Z. anorg. allg. Chem. 366, 34 (1969); H.L. Krauss, Nachr. Chem. Techn. 16, 260(1968).
257) a)Trocknen im Labor, Broschüre aus der Reihe "Reagenzien" der Firma Merck; b)Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1973).
258) D.F. Shriver, " The Manipulation of Air-sensitive Compounds ", Mc Graw-Hill, New York (1969); S. Herzog und J. Dehnert, Z. Chem. 4, 1(1964).
259) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart (1981) S.1515.
260) ibid. S. 1721.
261) ibid. S. 1974; R.L. Cooper, M.L.H. Green und J.T. Moelwyn-Hughes, J. Organomet. Chem. 3, 261(1965).
262) G. Grube, H. Lieder und P. Schächterle, Z. Elektrochem. 32, 561(1926).
263) F. Chemnitius, Chemiker Ztg. 51, 823(1927).
264) R.B. King, Organometallic Syntheses, Vol. 1, Academic Press, New York (1965) S. 147.
265) E. Horn und M.R. Snow, Aust. J. Chem. 34, 737 (1981).

## Abkürzungen

| | |
|---|---|
| as | Index: antisymmetrisch (IR) |
| ber | berechnet |
| br | breit (IR, NMR) |
| cp | $\eta^5$-Cyclopentadienyl |
| d | Dublett (NMR) |
| EI | Elektronenstoßionisation |
| Et | Ethyl |
| gef | gefunden |
| Hal | Halogen |
| L | Ligand |
| M | Metall |
| m | Multiplett (NMR) |
| m | mittelstark (IR) |
| Me | Methyl |
| Ph | Phenyl |
| q | Quartett (NMR) |
| R | organischer Rest |
| s | Index: symmetrisch (IR) |
| s | stark (IR) |
| s | Singulett (NMR) |
| sh | Schulter (IR) |
| t | Triplett (NMR) |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMS | Tetramethylsilan |
| v | sehr (IR) |
| w | schwach (IR) |

## Zusammenfassung

Die metallorganischen Lewissäuren $(OC)_5MFBF_3$ ( M=Re, Mn ) sind durch $H^-$- bzw. $CH_3^-$-Abstraktion mit $Ph_3C^+BF_4^-$ oder $HBF_4 \cdot OEt_2$ aus $(OC)_5MH$ bzw. $(OC)_5MCH_3$ ( M=Re, Mn ) zugänglich. Die Reaktion von $(OC)_5ReCH_3$ mit $HPF_6 \cdot OEt_2$ oder $Ph_3C^+PF_6^-$ führt dagegen zu dem kationischen, fluorverbrückten Komplex $[(OC)_5Re\text{-}F\text{-}Re(CO)_5]^+PF_6^-$ (3). Die Fluorbrücke in 3 läßt sich durch Donorsolventien (S) unter Bildung von $(OC)_5ReF$ und $[(OC)_5Re(S)]^+PF_6^-$ spalten. Die sehr leicht erfolgende Substitution des harten, am Rhenium koordinierten $BF_4^-$-Ions in $(OC)_5ReFBF_3$ durch Anionen $X^-$ ( $X^-$ =$Cl^-$,$Br^-$,$I^-$,$NO_3^-$,$NO_2^-$,$OCN^-$,$SCN^-$, $SeCN^-$,$HCOO^-$,$RS^-$ ) führt zu den Komplexen $(OC)_5ReX$. Ambidente Anionen $X^-$ koordinieren bevorzugt mit den weicheren Atomen an das ebenfalls weiche " $Re(CO)_5^+$ " (im Sinne des HSAB-Prinzips). Für $X^-$ = $NO_2^-$ entsteht das Nitro- und das Nitrito-Isomere, wobei in Lösung das Gleichgewicht zwischen beiden Formen verglichen mit dem Isomerenverhältnis im Festzustand mehr auf der Seite des Nitrito-Isomeren liegt. In den neutralen Reaktionsprodukten 17, 18, 20 der Umsetzung von $(OC)_5ReFBF_3$ mit zweiwertigen Anionen ( Quadratat, Oxalat, Tetrathioquadratat ) fungieren diese als Brückenliganden. Weitere Komplexe mit Brückenliganden ( z.B. M-C≡N-Re 22,23,25-27; Cr-N=C=S-Re 21; Re-O=CH=O-Re 28 ) lassen sich aus $(OC)_5ReFBF_3$ und Komplexen erhalten, deren Liganden nukleophile Zentren besitzen. Bei der Reaktion von $(OC)_5ReFBF_3$ mit wäßriger Natronlauge greift das $OH^-$-Ion wie bei der Basenreaktion nach Hieber nukleophil einen Carbonylliganden an. Dabei entsteht $[(OC)_4ReCOOH]_n$ (10). 10 enthält das Strukturelement Re-C(OH)O-Re und bildet bei der Thermolyse den bekannten Komplex $[(OC)_3ReOH]_4$ . In Lösung lagert sich 10 unter Wasserabspaltung in den $\mu^3$-$CO_2$ Komplex $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_4]_2$ (11) um. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß in 11 jeweils alle drei Atome der beiden $CO_2$-Einheiten an je ein Rheniumatom gebunden sind. Mit neutralen $\sigma$- und $\pi$-Donoren L reagiert $(OC)_5MFBF_3$ ( M=Re, Mn ) zu den ionischen Verbindungen $[(OC)_5ML]^+BF_4^-$ ( L=Aceton, Acetonitril,

THF, Nitromethan, CO, $H_2S$, Alkene ). Für L=$H_2O$ bildet sich der Aqua-Komplex $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ , der sich unter HF-Abspaltung in den Trifluorohydroxoborato-Komplex $(OC)_5Re-OHBF_3$ umwandelt. $[(OC)_5Mn(C_2H_4)]^+BF_4^-$ disproportioniert in der Hitze zu $MnF_2$ und $Mn_2(CO)_{10}$. Die kationischen Alkenkomplexe $[(OC)_5M(Alken)]^+$ ( M=Re, Mn ; Alken=Ethen, Propen ) werden von den Carbonylatanionen $[Mn(CO)_5]^-$ und $[Re(CO)_5]^-$ am Alken nukleophil angegriffen. Reaktionsprodukte sind die 1,2-Alkandiyl-verbrückten Verbindungen $(OC)_5M-CHR-CH_2-M(CO)_5$. Bei ihnen handelt es sich um 1,2-bismetallierte Ethan-Derivate (C-C Abstand in $(OC)_5Re-CH_2-CH_2-Re(CO)_5$: 152,2 pm ) , die in der gestaffelten anti-Konformation vorliegen. Der $\eta^2$-Butadienkomplex $[(OC)_5Re(C_4H_6)]^+$ reagiert mit $[Re(CO)_5]^-$ unter kinetischer Reaktionskontrolle zum Produkt **39** der 1,2-Addition und " CO-Insertion". **39** wandelt sich unter milden Bedingungen in das thermodynamisch stabilere 1,4-Additionsprodukt trans-$(OC)_5Re-CH_2-CH=CH-CH_2-Re(CO)_5$ um. Die Alkine But-2-in und Pent-2-in cyclodimerisieren unter [1.3]-H Wanderung am "$(OC)_5Re^+$" und bilden kationische Komplexe mit koordinierten Methylencyclobuten-Derivaten. Am "$(OC)_5Mn^+$" dimerisiert But-2-in unter Bildung des Tetramethylcyclobutadien-Komplexes $[(OC)_4Mn(C_4Me_4)]^+BF_4^-$.

## Dank

Ich danke allen Angestellten unseres Instituts, die durch ihre Arbeit mitgeholfen haben, Probleme chemischer und technischer Natur zu lösen. Herrn Dr. U. Nagel und Herrn M. Steimann danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, Frl. M. Appel, Frl. E. Eichin, Frl. Dr. A. Sebald, Frl. U. Taubald und Herrn Dr. B. Wrackmeyer für NMR-Messungen, Frau G. Hanatschek und Frau M. Maurer für die IR-spektroskopischen Messungen und Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für die Durchführung der C,H,N,S-Elementaranalysen. Bei Frl. D. Motz und Frl. C. Zimmermann sowie den F-Praktikanten Herrn M. Schaich und Herrn P. Wimmer bedanke ich mich für die experimentelle Mitarbeit.
Für wertvolle Diskussionen und die hilfreiche Zusammenarbeit danke ich allen Mitgliedern unseres Arbeitskreises, den Mitstreitern auf dem Gebiet der metallorganischen Lewissäuren , besonders Herrn Dr. H. Bauer und Herrn R. Grenz.

# Lebenslauf

| | | |
|---|---|---|
| Angaben zur Person | | |
| Name: | Klaus Raab | |
| Geburtsdatum: | 19.09.1954 in Wettstetten, damaliger Landkreis Ingolstadt | |
| Eltern: | Wolfgang Raab, Lehrer und Waltraud Raab, geb. Höhne. | |
| Schulbildung | 1960-1965 | Volksschule Wettstetten |
| | 1965-1974 | Christoph-Scheiner-Gymnasium Ingolstadt |
| Bundeswehr | 1974-1975 | Grundwehrdienst |
| Studium der Chemie | Nov. 1975 | Einschreibung an der Universität München |
| | Mai 1978 | Diplom-Vorprüfung |
| | Feb. 1980 | Mündlicher Teil der Diplom-Hauptprüfung |
| | Nov. 1980 | Abschluß der Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Beck |
| | Jan. 1981 | Beginn der Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München bei Prof. Dr. W. Beck und Einstellung als vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft. |